



PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS III

Alquilação e Acilação



Prof. Marcos Villela Barcza

ACILAÇÃO E ALQUILAÇÃO

Alquilação e acilação podem ser definidas como introdução de um grupo alquil (R) ou grupo acil (RCO), respectivamente, em uma molécula. Estes dois tipos de reação têm muitas características em comum. Por exemplo, os mesmos catalisadores podem ser aplicados, levando a formação de intermediários semelhantes, características comuns para um número significativo de reações. Embora alquilações e acilações são muitas vezes citadas como ácido catalisadas do tipo Friedel–Krafts, a alquilação também se refere a preparação de alquilados no processamento do petróleo em refinarias.

Como reações de alquilação e acilação são diversas, não existe um método universal, a produção de cada composto deve ser avaliada individualmente, considerando matérias-primas, o processo e fatores econômicos.

Importância industrial. diferentes processos de alquilações e acilações são utilizados em escala industrial, predominantemente para síntese de compostos, intermediário ou final, na área de química fina como farmacêuticos e defensivos agrícolas. Alguns dos processos utilizado para produzir produtos químicos relevantes estão resumidos no quadro abaixo:

Alquilação de benzeno	
Benzeno + Etileno → Etilbenzeno	a) Fase líquida; 85-95°C; 1 atm; AlCl ₃ , Zeólitas; b) Fase vapor; 250-450°C; 10-80 atm; Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , H ₃ PO ₄ -SiO ₂ , BF ₃ -SiO ₂ .
Benzeno + Propeno → Cumeno	Fase líquida; 180-200°C; 10-80 atm; H ₃ PO ₄ , Al ₂ O ₃ , H ₂ SO ₄ .
Benzeno + Propeno → diisopropilbenzeno	Fase líquida; 150-250°C; 1 atm; Al ₂ O ₃ -SiO ₂ .
Benzeno + Olefinas (C ₁₀ -C ₁₈) → Alquilbenzeno	Fase líquida; 35-70°C, 1 atm, HF, H ₂ SO ₄ , AlCl ₃ .
Alquilação de fenol	
Fenol + Olefinas (C ₆ - C ₂₀) → Alquilfenol	a) Fase líquida; 20-100°C; 1-20 atm; BF ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ . b) Fase vapor; 300-400°C; 1-30 atm; BF ₃ , H ₃ PO ₄ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ .
Fenol + metanol → o-Cresol	Fase líquida; 300-360°C; 40-70 atm; Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ; ZnBr ₂ -HBr
Fenol + Cetona → Bisfenol A	Fase líquida; 50°C; H ₂ SO ₄ , HCl.
N-alquilação	
Amônia + Metanol → Metilaminas	Fase vapor; 350-400°C; Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , H ₃ PO ₄ .
O-Alquilação	
Metanol + Isobuteno → Metil terc-butil éter	Fase vapor; 50-90°C; Resina trocadora de íon ácida.

Catalisadores: Embora alquilações e acilações comumente ocorrem através do aumento de temperatura, com mecanismo via formação de radicais livres, a maioria dos processos industriais emprega catalisadores dos tipos ácidos, básicos ou compostos orgânicos metálicos. Agem através do aumento da nucleofilicidade do substrato (catálise básica) ou no incremento do caráter eletrofílico do reagente (catálise ácida).

Nas catálises ácidas, catalisadores de Friedel-Crafts, como AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , BeCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , GaCl_3 , GaBr_3 , FeCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SnCl_4 , UCl_4 e SbCl_5 são utilizados em processos industriais de acilação e alquilação; atuam como ácidos de Lewis. Alguns ácidos minerais como H_2SO_4 , HCl , HF e H_3PO_4 são utilizados isolados, atuando como ácido de Bronsted, ou conjugado com os catalisadores de Friedel-Crafts citados acima.

Zeólitas representam uma classe de materiais microporosos ácidos ou básicos com uma estrutura de poros definida. O mais utilizado em processos industriais são sistemas baseados em sílica e alumina, no entanto, é possível integrar outros elementos químicos em sua estrutura.

São termicamente estáveis até 800°C permitindo reações a alta temperatura e a regeneração térmica é possível eliminando através da queima de resíduos carbonados. Zeólitas podem ser sintetizadas com diferentes tamanhos de poros, bem como, diferentes capacidades dos sítios de ácido de Bronsted. A versatilidade desses materiais permite amplo campo de aplicações industriais, por exemplo, craqueamento catalítico fluido (FCC), alquilação, aromatização, isomerização, e oligomerização, processos corriqueiros em refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas.

Bases como alcóxidos, amidetos e hidreto de sódio ou até mesmo o sódio metálico em amônia ou suportado em alumina são catalisadores básicos mais empregados. Bases mais fracas como MgO e ZrO_2 , suportados (alumina ou zeólitas) também são empregadas.

Compostos orgânicos metálicos de metais de transição como $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$, NiL_2 , PdL_4 onde L é trifenil fosfina $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ são utilizados em processos de acilação e alquilação de derivados aromáticos para obtenção de produtos régio e estéreo seletivos.

Também são utilizadas resinas de troca iônica do tipo catiônica como Amberlyst®, Dowex50®, Nafion-Sílica®, Deloxan®, entre outras. Atuam como ácido de Bronsted da mesma maneira que os ácidos minerais quando empregados isolados.

Agentes de alquilação e acilação: os agentes de alquilação mais empregados são olefinas e halogenetos de alquila. As olefinas mais importantes são etileno, propeno, dodeceno (tetrapropeno) e olefinas lineares com 10 - 20 átomos de carbono; todos são usados em processos de alquilação industrial em grande escala. Entre os halogenetos de alquila, cloreto de metila, iodeto de metila, cloreto de etila, cloreto de isopropila, cloreto de terc-butila e cloreto de benzila são frequentemente usados.

Álcoois, éteres, ésteres ácidos de produtos inorgânicos ou orgânicos, epóxidos, aldeídos e cetonas, tióis e derivados relacionados podem ser utilizados. Outros agentes importantes de alquilação são sulfato de dimetila ou dietila, etil p-toluenossulfonato, ácido trifluorometanossulfônico, os respectivos ésteres metílico ou etílico, bem como compostos diazo alifáticos e tetrafluoroborato de trietiloxônio. Todos empregados em processos específicos, são rotas que oferecem riscos nas respectivas reações.

Agentes de acilação utilizados com mais frequência são halogenetos de acila, ácidos carboxílicos e anidridos. Menos importantes, pouco empregados, encontram-se cetenos, ésteres e lactonas. Amidas e fosgênio também são utilizados como agentes de acilação.

Características das reações: alquilações e acilações industriais são, na maioria das vezes, do tipo ácido catalisada (Friedel-Crafts), portanto somente estes processos serão considerados.

Comumente empregam-se excessos de reagentes na alquilação. Sempre, quando possível, um deles deve atuar como solvente (processo de solvólise), a etapa de recuperação e/ou separação dos produtos formados é simplificada pela ausência de compostos estranhos à reação.

São processos parcialmente reversíveis, muitas vezes não é possível estabelecer o ponto de equilíbrio nas reações. Proporções de reagentes em excesso e determinação do ponto onde a separação dos produtos é desejável muitas vezes

são difíceis de se determinarem. Formação de subprodutos por meio de reações paralelas interferem nos rendimentos dos processos.

Reações de alquilação e acilação, na maioria dos casos, são exotérmicas, mas por outro lado, são iniciadas através de fornecimento de energia.

Em quase todas as reações diminui-se o número de mols, a pressão favorece alquilação e acilação. Em alguns processos opera-se com pressão elevada para manter os reagentes em fase líquida, principalmente quando utiliza agentes de baixo peso molecular.

Processos acontecem, em muitos casos, em batelada. Equipamentos como tanques, reatores e tubulações são de aço inoxidável para evitar corrosão provocada pela ação do oxigênio livre. Também podem ser do tipo vitrificado, quando a ação corrosiva é muito intensa. Necessitam de sistema de aquecimento e refrigeração eficientes. Como a pressão favorece, reatores empregados são, na maioria dos casos, do tipo autoclave, também são utilizadas torres de alquilação. Para a recuperação e purificação do produto alquilado empregam-se colunas de destilação, retificação e fracionamento.