



Hidrogenação / Desidrogenação

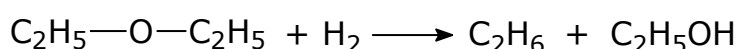
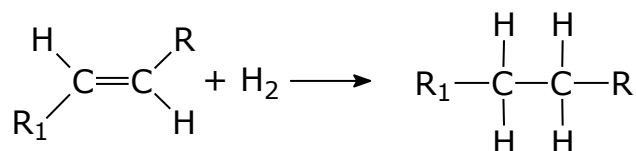
Prof. Marcos Villela Barcza

Hidrogenação

1- Hidrogenação:

1.1- Introdução:

O processo unitário hidrogenação refere-se à adição de hidrogênio molecular (H₂) na presença de catalisador em um composto orgânico. Hidrogênio é adicionado a ligações duplas ou triplas em hidrocarbonetos a fim de reduzir ou saturar compostos orgânicos. Se moléculas orgânicas sofrerem clivagem de ligações carbono-carbono ou carbono-heteroátomo por hidrogênio, a reação é também chamada de hidrogenólise:



Processos de hidrogenação são utilizados para produzir compostos químicos na indústria de base, em escala, como na química fina, quantidades menores. É também utilizada em processos de redução ou eliminação de impurezas, por exemplo, redução de vestígios de acetileno em correntes de eteno, butadieno em correntes de buteno Remoção de derivados de oxigênio, enxofre, nitrogênio, metais indesejados nos cortes e derivados gerados no refino do petróleo.

Hidrogenação de óleos vegetais e gorduras animais na obtenção de óleos comestíveis e não comestíveis, são praticadas a muitos anos, entretanto, hidrogenações industriais tiveram grande desenvolvimento nas últimas décadas.

Há um número expressivo de grupos funcionais que são transformados industrialmente através de redução catalítica por hidrogênio sob condições suaves e na maioria das vezes com alta quimio, regio e estéreo seletividade.

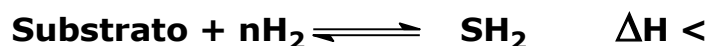
A Tabela 01 mostra as diferentes funções orgânicas e classes geradas nos respectivos processos de hidrogenação:

TABELA 01 - CLASSES DE SUBSTRATOS E PRODUTOS DE HIDROGENAÇÃO

SUBSTRATO	FÓRMULA SUBSTRATO	PRODUTO	FÓRMULA PRODUTO
Alceno	$R_2C=CR'_2$	Alcano	$R_2HC-CHR'_2$
Alcino	$RC\equiv CR'$	Alceno	$RHC=CHR'$
Aldeído	$RCHO$	Álcool Primário	RCH_2OH
Cetona	$RCOCR'$	Álcool Secundário	$RR'CHOH$
Ácido	RCO_2H	Álcool Primário	RCH_2OH
Éster	RCO_2R'	Dois álcoois	RCH_2OH E $R'OH$
Amida	$RC(O)NR'_2$	Amina	$RCH_2NR'_2$
Nitrila	RCN	Imina	$RHCNH$
Nitrocompostos	RNO_2	Amina	RNH_2

1.2- Características das reações de hidrogenação:

Hidrogenações são reações exotérmicas e o equilíbrio apresenta-se na maioria das vezes do lado do produto hidrogenado. É influenciada por vários fatores, incluindo catalisador, solvente, pureza do substrato, condições de reação. Temperatura, pressão, agitação e catalisador influenciam tanto a velocidade como a seletividade da hidrogenação.



A- Temperatura:

Hidrogenações industriais demandam limitações na variação da temperatura. Trabalha em range de temperatura que proporciona a maior atividade possível do catalisador. Também afeta a posição de equilíbrio de tal forma que o rendimento poderá aumentar ou diminuir. O aumento da temperatura, desloca o equilíbrio da reação para o lado dos reagentes,

provocando reação inversa, **desidrogenação**, um processo químico interessante com aplicações industriais.

B- Catalisadores:

A maioria das reações de hidrogenação empregam catalisadores, sua função é capacitar o hidrogênio gasoso para que combine com a substância de modo que pode adicionar-se em sua estrutura molecular. Para isto, o objetivo principal do catalisador será conseguir que essa combinação se realiza o mais rapidamente possível.

Catalisadores para hidrogenações são dois tipos, *heterogêneo* ou *homogêneo*, o primeiro é sólido que forma fases distintas com o meio, gasoso ou líquido. Já os catalisadores *homogêneos* se estabelecem no meio líquido, na forma de suspensão formando uma única fase.

O uso de catalisadores *homogêneos* não é frequente na indústria, a separação destes do meio reacional é de difícil execução.

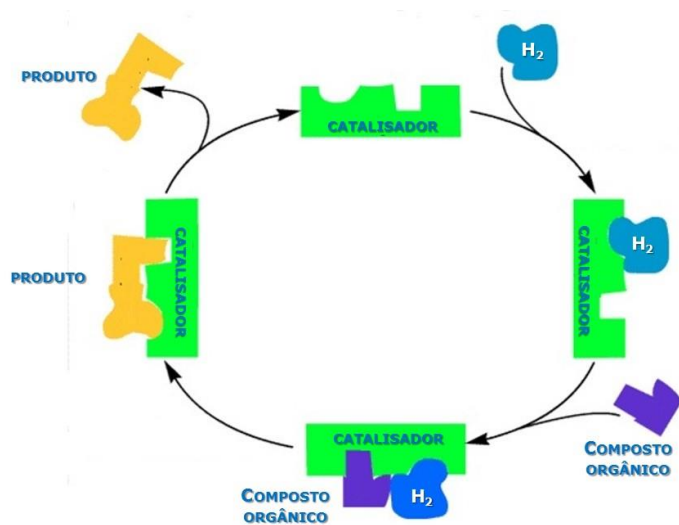
As aplicações de catalisadores *heterogêneos* podem ser divididas em dois tipos: o uso de processos com leito fixo, onde o catalisador fica estacionário e os reagentes passam através dele ou, uso do catalisador fluidizado no meio com os reagentes, líquido ou gasoso.

Metais e óxidos metálicos, em geral, têm atividade catalítica na hidrogenação. Níquel, cobre, cobalto, cromo, zinco, ferro, e o grupo da platina (paládio, ródio, rutênio, e a própria platina) metais que frequentemente são utilizados em catalisadores comerciais. Combinação destes elementos com outros metais também são empregados para conferir atividade e seletividade adicional ou, maior tempo de vida. São utilizados, na maioria das aplicações, suportados, alumina (óxido de alumínio) e zeólitas (óxidos de silício e alumínio) são os principais suportes utilizados.

Paládio, platina, ródio e rutênio possuem excepcional atividade e operam sob suaves condições. Catalisadores de níquel são utilizados em diversos processos para redução de vários grupos funcionais, suportam condições mais vigorosas em relação ao grupo da platina.

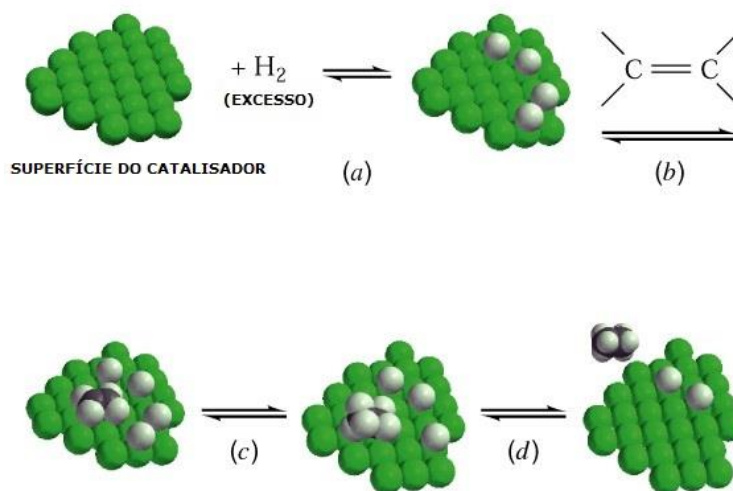
A hidrogenação ocorre na superfície do catalisador (Figura 01), é essencial que tenha uma grande superfície de contato.

FIGURA 01 – MECANISMO DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA



Tomamos como exemplo o processo de hidrogenação catalítica de um alceno (Figura 02). A adsorção do hidrogênio é essencialmente para a reação química; elétrons desemparelhados na superfície metálica formam ligações químicas com o hidrogênio (a) e quebram a ligação hidrogênio-hidrogênio. A colisão de uma molécula de alceno com a superfície do catalisador vizinho ao hidrogênio adsorvido causa adsorção do mesmo (b). A transferência do átomo de hidrogênio ao alceno (c e d) é a etapa determinante do processo:

FIGURA 02 – ETAPAS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA



A velocidade da hidrogenação depende da quantidade e qualidade da superfície metálica disponível.

C- Pressão:

A pressão, tal qual a temperatura, pode influir na velocidade da reação e na posição de equilíbrio do sistema. Geralmente, ao aumentar a pressão aumenta a velocidade de reação. Em sistemas onde ocorre diminuição de volume durante a reação, o aumento da pressão melhora o rendimento da hidrogenação.

D- Tempo:

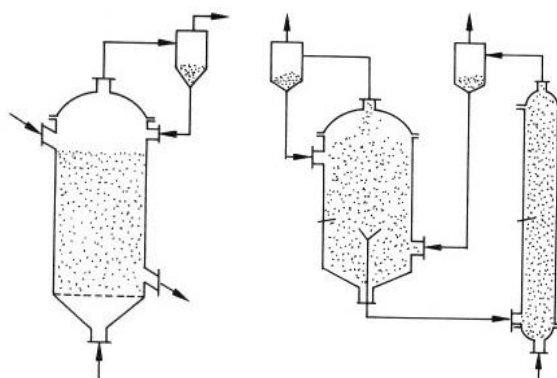
O tempo necessário para uma reação de hidrogenação pode variar de poucos segundos a várias horas; dependem do composto a hidrogenar, catalisador empregado, temperatura e pressão aplicadas.

Reação de hidrogenação é processada em fase líquida ou gasosa, sendo a primeira a mais utilizada. Em sistemas líquidos o transporte do hidrogênio para a superfície do catalisador é a etapa determinante do processo. Para reagir com o substrato, moléculas de hidrogênio movem-se entre as fases gasosa e líquida e ambos penetram nos poros dos sítios catalíticos do catalisador.

1.3- Reatores:

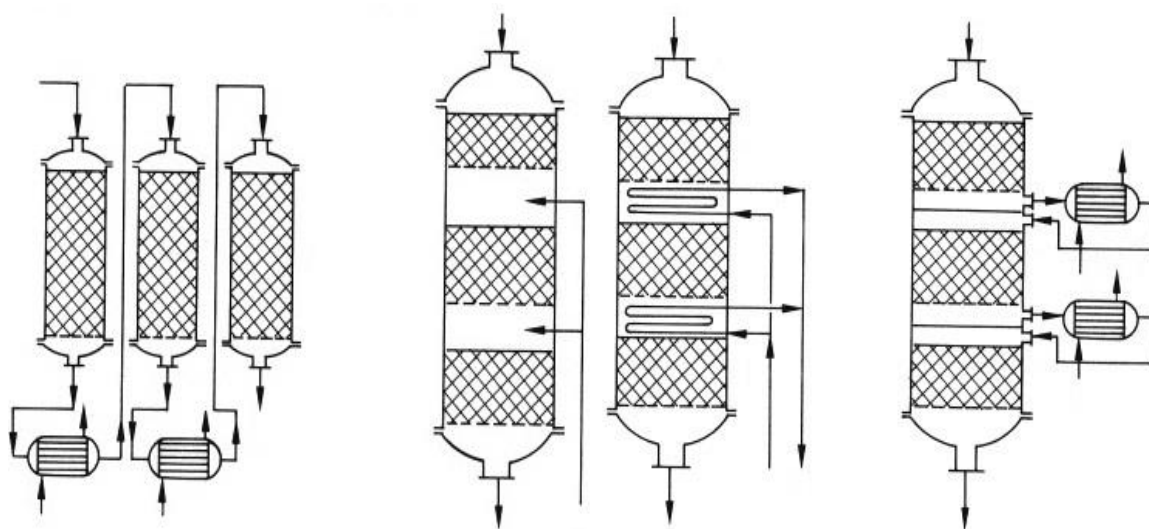
Hidrogenações são reações exotérmicas, reatores que atuam em fase líquida - tipo leito fluído ou lama (Figura 03) utilizam trocadores de calor externo para retirar calor; o meio reacional circula por permutadores externos, com conseqüente ganho no espaço interno. São dotados de sistemas de agitação eficientes com desenho específico para um rápido transporte do hidrogênio molecular para a superfície do catalisador, suspenso na fase líquida e ao mesmo tempo eficiente na remoção do calor gerado em função da reação nesta mesma superfície.

FIGURA 03 – REATORES PARA REAÇÕES EM FASE LÍQUIDA (LEITO FLUÍDO OU LAMA).



Processos contínuos são melhores processadas em reatores com colunas empacotadas (*trickle-bed*) ou leito fixo (*fixed-bed*) [Figura 04]. O recheio ou leito fixo consiste no catalisador utilizado no processo, com o substrato e hidrogênio cruzando, sempre de cima para baixo, concorrente. A remoção do calor gerado é o maior problema, utiliza colunas com diâmetros menores, geração de calor é minimizada. Também é empregado reatores em série ou uso de trocadores de calor entre os leitos.

FIGURA 04 – REATORES PARA REAÇÕES EM FASE LÍQUIDA (*TRICKLE-BED* E *FIXED-BED*).



1.4- Principais processos industriais empregados no Brasil:

As principais aplicações industriais identificadas no país são encontradas na cadeia do processamento do petróleo e na petroquímica. Nas refinarias, processos envolvendo hidrogenações são aplicados na produção e estabilização de cortes e/ou produção de derivados finais e, na melhoria da qualidade de derivados combustíveis, gasolina, óleo diesel e querosene de aviação e, na nafta, corte importante do petróleo, matéria-prima essencial para a cadeia petroquímica (indústrias de 1ª e 2ª gerações).

A indústria graxa, processamento de óleos vegetais e gorduras animais, são empregados diferentes processos unitários, p.ex., oxidação, hidrogenação, polimerização, esterificação, entre outros para a produção de derivados graxos. Hidrogenação, especificamente, tornou-se essencial na obtenção destes derivados nas áreas alimentícias, de tensoativos e surfactantes, detergentes, lubrificantes, cosméticos e farmacêuticos.

Obtenção de intermediários e produtos finais como álcoois e aminas.

2- Desidrogenação:

a- Introdução:

A desidrogenação de hidrocarbonetos envolve a ruptura de duas ligações carbono-hidrogênio com formação simultânea de uma molécula de hidrogênio e uma molécula contendo uma ligação dupla carbono-carbono, processo utilizado na obtenção, principalmente intermediários petroquímicos típicos, como polímeros ou combustíveis.

Em geral, desidrogenações industriais envolve um dos seguintes processos:

- Alcanos leves contendo de 2 a 5 átomos de carbono para produzirem seletivamente os alcenos correspondentes, matérias-primas básicas na produção de polímeros e combustíveis;
- Alcanos lineares com 10 a 15 átomos de carbono, compostos destinados para a produção de Alquilbenzenos (LAB);
- Etilbenzeno, desidrogenado a estireno, ponto de partida para a produção de polímeros de poliestireno;
- Desidrogenação de alcoóis em cetonas e aldeídos.

Olefinas são hidrogenadas facilmente e quantitativamente a alcanos em condições normais, mas a reação inversa não. A desidrogenação de uma ligação parafínica é um dos processos químicos mais complexos industrialmente, o equilíbrio termodinâmico limita a conversão máxima, a reação é altamente endotérmica requerendo uma grande quantidade de calor.

A desidrogenação, tal qual a hidrogenação, utilizada catalisadores para permitir condições de reação adequadas e, principalmente seletividade. A ocorrência de reações paralelas é responsável pela relação entre conversão e seletividade para olefina desejada: se elevar a conversão, a seletividade cai. Os principais tipos de catalisadores de empregados são platina, ródio, rutênio, molibdênio, estanho, ferro, cromo, gálio, entre outros. Quase sempre na forma de óxidos e suportados em alumina ou zeólitas.

b- Principais processos industriais empregados no Brasil:

A desidrogenação, semelhante a hidrogenação, também é empregada na cadeia do processamento do petróleo e petroquímica. Tanto nas refinarias como nas centrais de matérias-primas nos complexos petroquímicos, craqueamento a vapor e catalítico são os processos adotados na obtenção de olefinas, como eteno, propeno, butenos e isobutenos. Obtidos por desidrogenação de diferentes matérias-primas, GPL, nafta, gásóleo entre outros. Produz várias olefinas ao mesmo tempo, variações nas condições do processo possibilitam modificações na composição da mistura final.