



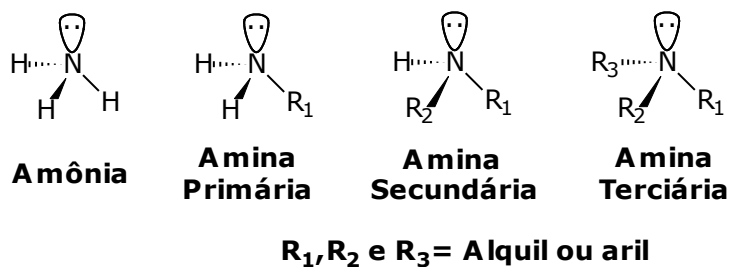
Amino

Prof. Marcos Villela Barcza

Amino

1- Introdução:

Aminas são compostos derivados da amônia por substituição de um ou vários átomos de hidrogênio por grupos alquil ou aril. Divide-se em três classes – primária, secundária e terciária – diferenciando umas das outras pelo número de hidrogênios substituídos:



Aminas alifáticas são aquelas com até seis átomos de carbono na(s) cadeia(s) alquídic(a)s. Aminas de cadeia maiores, com mais de oito átomos de carbono por cadeia, são conhecidas como aminas graxas. São nomeadas aminas aromáticas aquelas onde há pelo menos um grupo aril ligado diretamente ao nitrogênio, capaz de interagir com o sistema π aromático. A mais simples das aminas aromáticas é a derivada do benzeno conhecida como anilina (C₆H₅-NH₂). As aminas derivadas do tolueno são as toluídnas e do naftaleno, naftilaminas. Piridina, pirrol, e outros em que o nitrogênio é parte integrante do anel não são tratadas como aminas aromáticas, mas como compostos heterocíclicos.

Aplicações das aminas alifáticas incluem produção de agrotóxicos (herbicidas), corantes, intermediários para indústria farmacêutica, agentes tensoativos, plastificantes, auxiliares para indústrias têxtil, borracha e de papel, como inibidores para corrosão.

Aminas aromáticas são importantes intermediários na indústria farmacêutica (analgésicos, antipiréticos e quimioterápicos), corantes orgânicos, especialmente corantes azo, pigmentos, branqueadores óticos, defensivos agrícolas (controle de pragas e fungicidas), polímeros (borracha natural e poliuretanos).

2- Processos industriais:

2.1- Aminas alifáticas:

São várias as rotas para obtenção de aminas alifáticas, as mais importantes vão desde reações de álcoois com amônia, amonólise de aldeídos e cetonas, hidrogenação de nitrilas e reações entre olefinas e ácido cianídrico. Reações de redução de nitro compostos, preferencialmente utilizadas na obtenção de aminas aromáticas, também são utilizados na obtenção de aminas alifáticas. Alguns compostos nitro alifáticos produzem aminas com bons rendimentos.

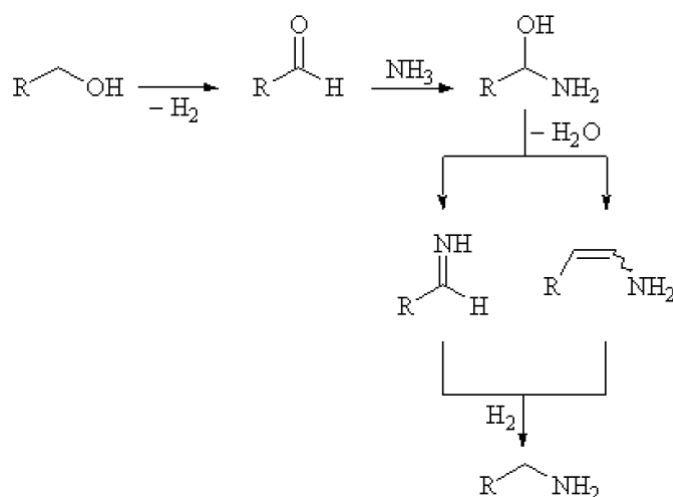
A reação entre álcool e amônia na presença de hidrogênio e catalisador adequado é, atualmente, processo mais aplicado na preparação de aminas alifáticas. Nesta reação, o produto é sempre uma mistura de aminas, primárias, secundárias e terciárias; amina primária, inicialmente formada, pode reagir com uma ou duas moléculas de álcool. Embora a conversão inicial do álcool para a amina primária é termicamente estável, a formação de aminas secundárias e terciárias são exotérmicas e, portanto, termodinamicamente favorecidas. Além disso, a amina primária é mais nucleofílica que a amônia e, portanto, tem uma reatividade maior.

A distribuição das aminas produzidas pode ser controlada em certa medida, por meio das condições da reação (temperatura, excesso de amônia e tempo). Na maioria dos processos industriais a mistura de aminas normalmente obtidas não corresponde às exigências do mercado, aminas de baixo valor agregado são recicladas dentro do processo. O rendimento da amina desejada é elevado (acima de 90%).

No passado, reações entre álcool e amônia empregavam catalisadores de desidratação puros, tais como: alumina, sílica, óxido de titânio, óxido de tório, óxido de tungstênio, óxidos de cromo, fosfatos ou óxidos mistos (sílica, alumina, argilas ou zeólitas) e temperaturas de até 500°C. Atualmente, o uso destes catalisadores é restrito à produção de metilaminas.

Para a conversão de um álcool contendo dois ou mais átomos de carbono, catalisadores utilizados em processos de hidrogenação e desidrogenação tornaram-se importantes. Os catalisadores empregados são baseados principalmente em níquel, cobalto, cobre ou ferro, e em menor número, platina e paládio. Os catalisadores de metal nobre tem tendência a quebrar as ligações C-C ou C-N. Metais como prata, zinco, sódio, manganês, molibdênio, e metais alcalinos são adicionados para melhorar o desempenho do catalisador, suportados em alumina ou sílica.

As etapas da reação explicam a presença de hidrogênio e catalisador. Inicialmente ocorre a desidrogenação do álcool formando um aldeído. A adição da amônia e, imediatamente perda de água para formar uma imina ou uma enamina, que é hidrogenada formando a amina.

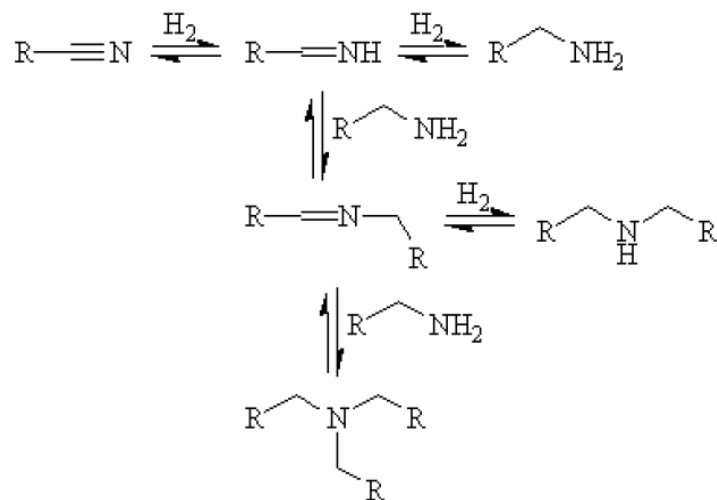


Aldeídos e cetonas são utilizados em substituição a alcoóis quando mais econômico, geralmente, aqueles aldeídos obtidos a partir de síntese oxo e acetona subproduto na produção de fenol (Processo Hock). A reação ocorre em duas etapas: a imina ou enamina é inicialmente formada, após, hidrogenada em uma segunda etapa para formar a amina.

O mesmo catalisador empregado nos processos com alcoóis podem ser utilizados com aldeídos ou cetonas, o controle na formação das aminas produzidas também são através das condições da reação.

O procedimento para a conversão de alcoóis, aldeídos ou cetonas é o mesmo. Os reagentes, álcool, aldeído ou cetona, amônia e hidrogênio atravessam o catalisador em reator de leito fixo. Em alguns casos específicos a reação ocorre em duas fases. Álcool ou aldeído reagem em primeiro lugar, a água formada é removida, e só então é realizada a hidrogenação.

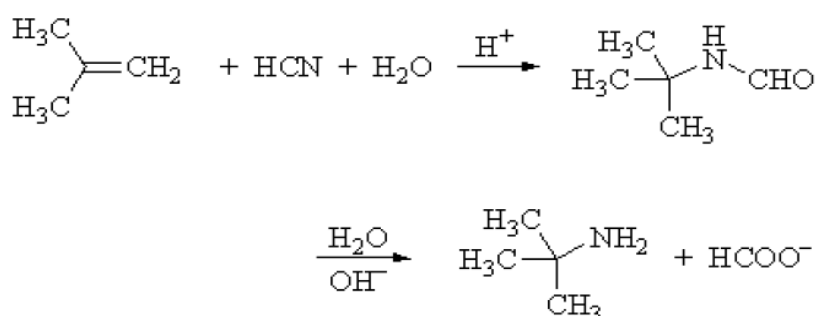
Algumas nitrilas podem ser obtidas mais economicamente do que os correspondentes alcoóis ou aldeídos. São convertidas nas correspondentes aminas por hidrogenação catalítica.



Metais nobres como paládio, platina e ródio, níquel, cobalto são os principais catalisadores empregados. A partir de ferro têm sido utilizados de forma crescente, principalmente por razões econômicas.

Há processos industriais pouco utilizados na obtenção de aminas alifáticas empregando reações com haletos de alquila e hidrogenação de nitro compostos alifáticos. O primeiro opera em condições semelhantes àqueles empregados com alcoóis ou aldeídos e o segundo, processo tradicional na obtenção de aminas aromáticas.

Aminas que possuem grupo alquila terciário adjacente ao átomo de nitrogênio (por exemplo, terc-butilamina), são difíceis de obter por métodos convencionais. Estes compostos podem ser preparados a partir de ácido cianídrico e alceno, por exemplo, 2-metil-propeno, em meio ácido.



2.2- Aminas aromáticas:

São três tipos de reações utilizadas na produção de aminas aromáticas:

- Redução: empregam metais como ferro, zinco, estanho e alumínio ou os seus sais, compostos de enxofre; métodos eletroquímicos e hidrogenação catalítica;
- Reações de substituição nucleofílica: compostos com substituintes como halogênio, hidroxila, grupos alcoxi e sulfônico;
- Rearranjos e degradações: a partir da benzidina e rearranjos de Beckmann e Schmidt Hofmann.

Somente os primeiros dois são de interesse industrial. Rearranjos químicos e degradações raramente levam a formação de produtos com bons rendimentos.

A aminação por redução utiliza processos via redução química e emprego da hidrogenação catalítica. Os dois métodos são utilizados industrialmente na obtenção de aminas aromáticas.

Na redução química, os hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio são fornecidos pelo solvente, em muitos casos a água, ou soluções aquosa de ácidos.

Catalisadores mais importantes são metais como ferro, estanho, alumínio e zinco; fósforo, sulfetos, sulfitos e dióxido de enxofre também são utilizados. Processos que utilizam agentes com enxofre produzem subprodutos com baixo valor agregado de difícil separação que tornam estes métodos industrialmente menos interessantes.

As transformações industriais de compostos nitrados aromáticos em aminas aromáticas são, na maioria das vezes, realizadas via hidrogenação catalítica. Estes processos envolvem reduções com hidrazina, reações com hidrogênio nas fases líquido e vapor em presença de catalisadores e solventes.

Aminas primárias aromáticas ou poliaminas são produzidas através da hidrogenação catalítica, a partir dos correspondentes nitro compostos, em fase vapor ou líquida, com ou sem solvente. São processos clássicos de redução com hidrogênio (hidrogenação catalítica), muito exotérmicos, o controle da reação é realizado através da quantidade de hidrogênio e pressão utilizados, temperatura e atividade do catalisador empregado.

O uso industrial de processos de redução com hidrogênio em fase vapor é limitado pelo ponto de ebulição e estabilidade térmica do nitro composto empregado. Paládio e cobre suportados em alumina ou sílica são utilizados em reduções para obtenção de anilina e derivados.

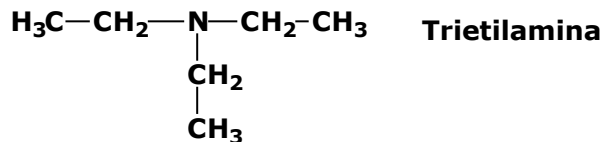
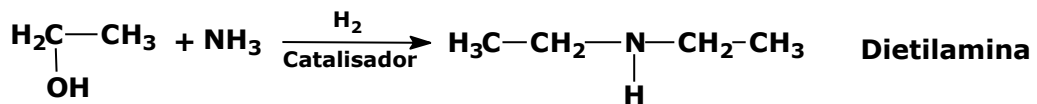
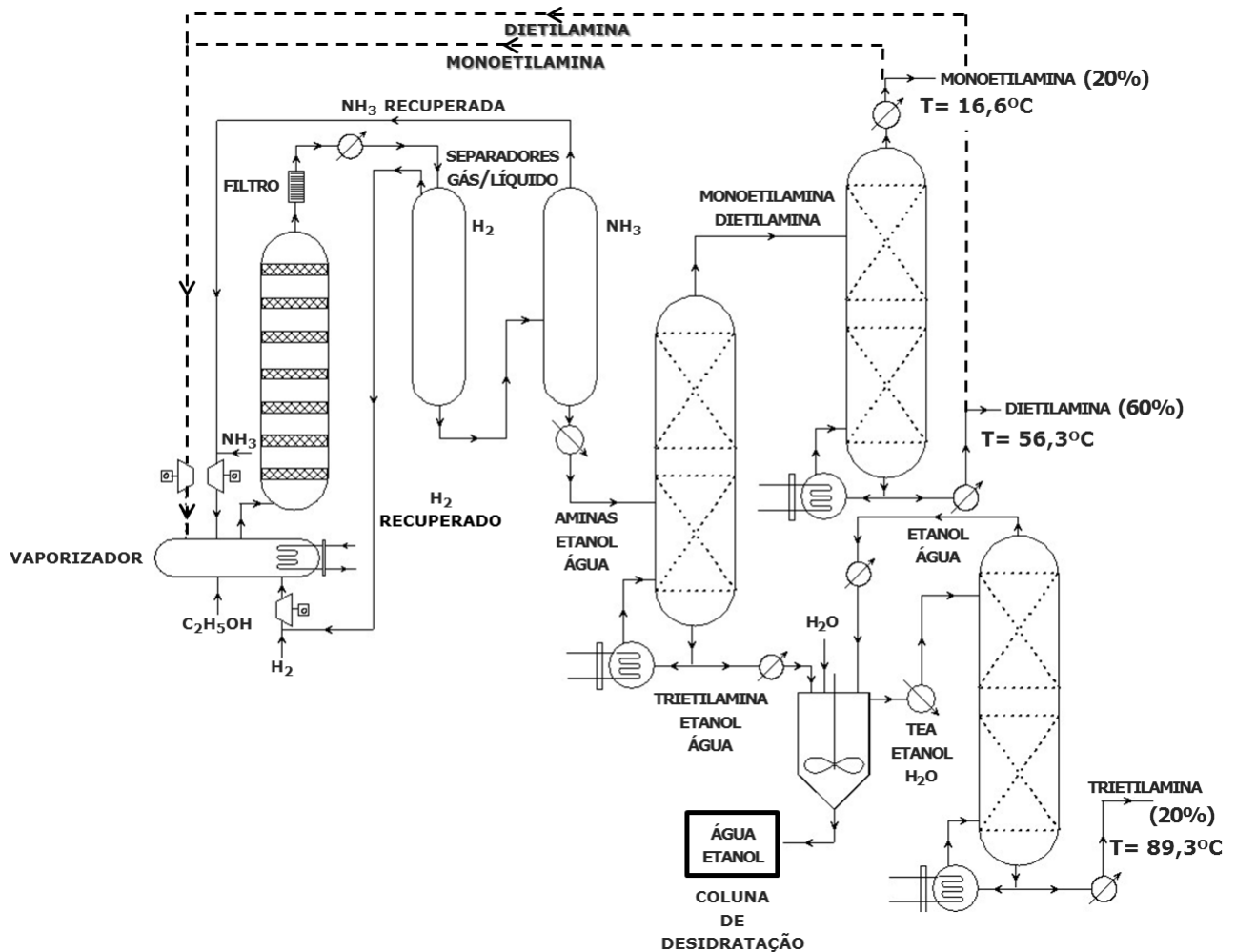
Plantas industriais que operam em fase líquida são preferidas na obtenção da maioria das aminas aromáticas. Nestes processos a temperatura é limitada pela reação de hidrogenação do anel aromático que pode ocorrer acima de 300°C. Normalmente processos de redução trabalham entre 100°C e 170°C; alguns compostos, mais sensíveis são reduzidos a temperaturas entre 10°C e 70°C. Pressões entre 10-150 atm são utilizadas industrialmente; para compostos sensíveis abaixo de 50 atm.

Parâmetros como pressão, tempo de reação, temperatura, atividade e concentração do catalisador e agitação são semelhantes às apresentadas em hidrogenações catalíticas.

Solventes como metanol, isopropanol, tolueno, dioxana e tetrahidrofurano são utilizados nestes processos; em alguns processos água também é utilizada, embora a maioria das aminas é solúvel nela.

Substituições nucleofílicas são realizadas empregando amônia ou em alguns processos específicos amina primária. Estas reações são limitadas a compostos aromáticos que contém outros substituintes que podem ativar a posição onde os grupos halogênio, hidroxila, alcoxi ou sulfônico estão ligados no anel aromático.

ETIL AMINAS – FASE GASOSA (PROCESSO CONTÍNUO)

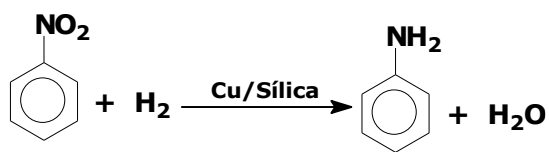
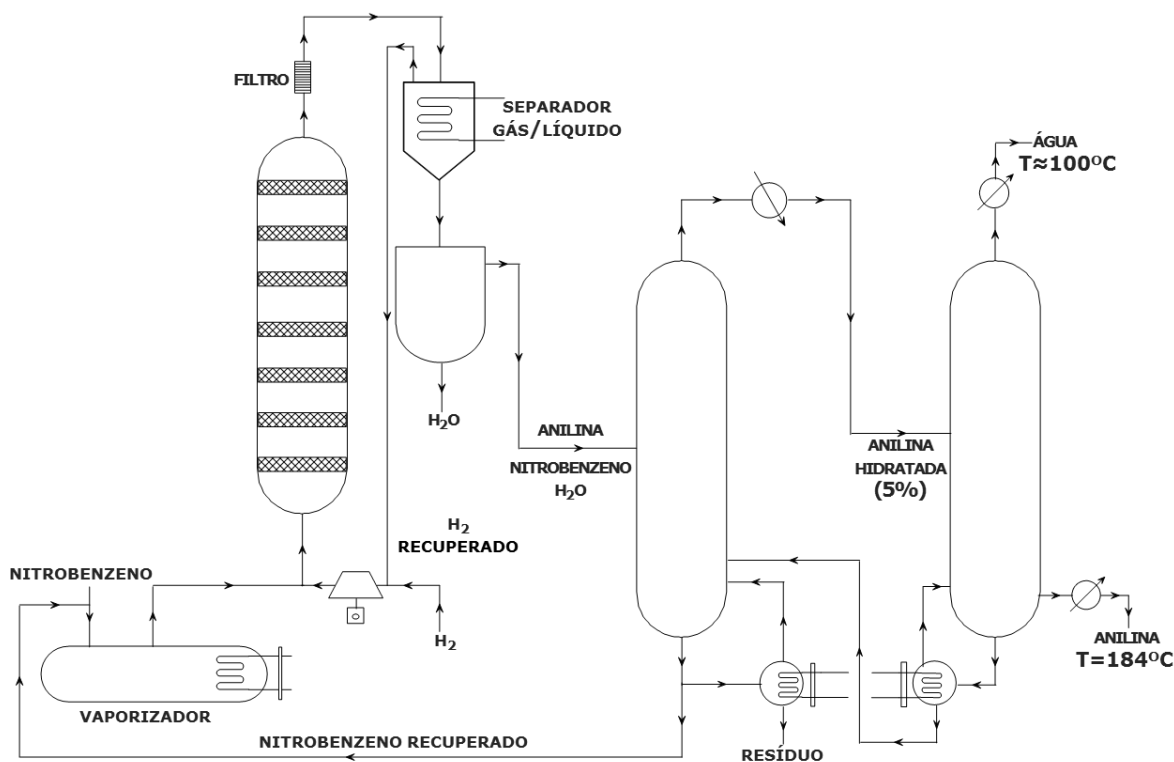


- Descrição do processo:

- Etanol anidro e amônia (nova e reciclada), excesso até 8 vezes valor estequiométrico, são vaporizados e a seguir, adicionado hidrogênio;
- A mistura é aquecida a temperaturas que variam entre 160° e 250°C e pressão entre 1 a 70 atm, dependendo do catalisador (óxidos de prata, zinco, manganês ou molibidênio, suportados em alumina ou zeólitas); são enviados ao reator catalítico de leito fixo;

- O produto bruto, mistura de aminas primária, secundária e terciária, hidrogênio e amônia não reagida são resfriados e enviados ao separador gás-líquido para recuperação de hidrogênio e, imediatamente após, para a coluna de recuperação de amônia;
- As aminas são separadas nas colunas específicas; a trietil amina é a última a ser separada e purificada através de processo de concentração;
- Etil, dietil e trietil aminas são obtidas com pureza acima de 99% na forma de gás liquefeito. O rendimento do processo é de aproximadamente 90% em relação ao álcool empregado. A relação das quantidades produzidas das aminas depende das condições de reação (temperatura, pressão e tempo de reação) e do catalisador utilizado. Uma distribuição típica apresenta concentrações de 40, 60 e 30% de etil, dietil e trietil aminas, respectivamente.

ANILINA – FASE GASOSA (PROCESSO CONTÍNUO)



Descrição do processo:

- Nitrobenzeno (novo e recuperado) é vaporizado e misturado com excesso de 2 a 4 vezes valor estequiométrico de hidrogênio;
- A mistura é conduzida a um reator (coluna) de leito fixo encamisado, passando através de pratos distribuidores porosos com catalisador de cobre suportado em sílica. A temperatura de reação varia de 250° a 300°C e pressão de H₂ entre 40 e 100 atm. O processo é exotérmico e o excesso de calor é removido com circulação de água na camisa do reator;
- Ao deixar o reator, pelo topo, a mistura reacional é enviada para um separador gás/líquido com sistema de refrigeração onde ocorre a recuperação do hidrogênio não reagido, reciclado para o reator. A parte superior do reator é alta o suficiente para evitar que o catalisador saia com o produto de topo; ainda há existência de um filtro de sólidos com a função de reter possíveis partículas de catalisador arrastadas pelo fluxo;
- A fração líquida é conduzida a um separador orgânico, onde ocorrerá a separação das fases orgânica e aquosa. A água produzida na reação é descartada no topo do

separador, enquanto a anilina bruta é enviada para as etapas de separação e purificação;

- A anilina bruta, com aproximadamente 5% de água e nitrobenzeno não reagido, é separada na primeira coluna de destilação. No topo ($T \cong 185^{\circ}\text{C}$) é retirada anilina hidratada e pelo fundo ($T \cong 53^{\circ}\text{C}$) é recuperado nitrobenzeno, enviado para o vaporizador inicial;
- Anilina hidratada é pré-aquecida e enviada para uma segunda coluna de destilação onde há a separação da água pelo topo ($T \cong 100^{\circ}\text{C}$) e anilina sai na porção inferior com pureza aproximada de 99%.