



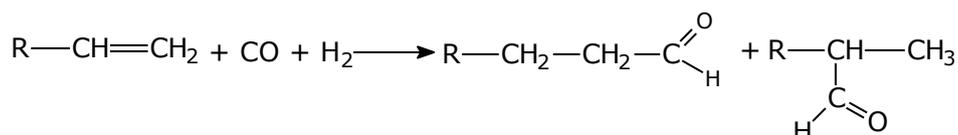
Processo Oxo

Prof. Marcos Villela Barcza

Processo Oxo (Hidroformilação)

1- Introdução:

Olefinas reagem com gás de síntese (CO e H₂) em presença de catalisadores para formar aldeídos contendo um carbono adicional. Hidroformilação de olefinas, conhecidas como *Síntese* ou *Processo Oxo*, foram descobertas por Roelen (Ruhrchemie) em 1938:



É a melhor rota para obtenção de álcoois especiais, através de processos de hidrogenação dos aldeídos obtidos. São possíveis de obter produtos a partir de uma grande variedade de compostos olefínicos puros, desde o etileno a olefinas com 18/20 carbonos, lineares ou ramificados.

2- Características dos principais processos industriais:

Reações de hidroformilação são utilizadas em escala industrial para produção de aldeídos e álcoois com alta seletividade.

Processos industrialmente importantes são divididos em cinco tipos. Na Tabela 01 são mostrados os sistemas catalíticos utilizados, condições de reação e expectativas em relação aos produtos formados:

Tabela 01 – Dados comparativos entre os principais processos de hidroformilação

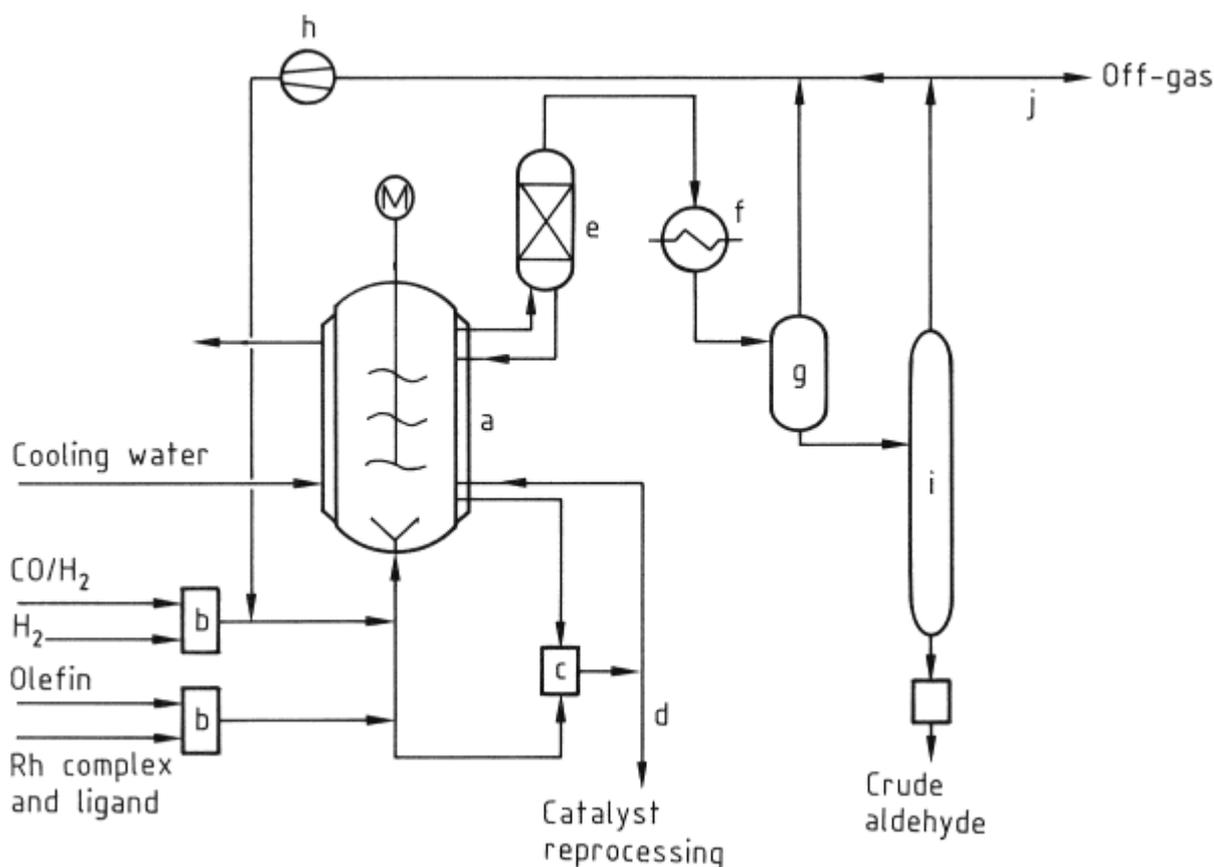
Processo Catalítico	[RhH(CO)PR ₃] ₃		[RhH(CO) ₄]	[CoH(CO)3PR ₃]	[CoH(CO) ₄]
	R=C ₆ H ₅	R=3-C ₆ H ₄ SO ₃ Na		R=C ₆ H ₅	
Tipo	1	2	3	4	5
Condições de reação					
Pressão (atm)	15-20	10-100	200-300	50-100	200-350
Temperatura (°C)	85-115	50-130	100-140	160-200	110-180
Produtos					
Seletividade	Alta	Alta	Alta	Baixa	Média
Razão	92:8	95:5	50:50	88:12	80:20
Hidrogenação	Baixa	Baixa	Baixa	Alta	Média

Até o início da década de 70 somente processos baseados em catalisadores de cobalto eram empregados. A situação mudou em 1974/75, quando Union Carbide e Celanese apresentaram rotas químicas diferentes, utilizando catalisadores de ródio em escala industrial. Embora catalisadores de ródio apresentassem custos mais elevados em relação aos baseados em cobalto, foi possível a troca através da compensação pelo uso de equipamentos mais baratos. Também apresentaram atividade, seletividade e eficiência do ródio, mais elevados que o cobalto. Eficiência que tornou-se extremamente importante, na sequência da crise do petróleo em 1973, que mudou a estrutura de custos na produção de aldeído como matéria-prima básica. Outros parâmetros determinantes estão relacionados com a vida útil da atividade do catalisador de ródio, maior que dos sais de cobalto e a fácil separação e recuperação destes catalisadores do meio reacional.

- Processos Ródio:

Como demonstrado na Tabela 01, os processos baseados em ródio podem ser classificados em três tipos. O mais importante utiliza o chamado sistema de catalisador de fosfina modificado. O complexo não modificado de carbonato de ródio é utilizado para reações que utilizam olefinas especiais.

- Low-Pressure Oxo (LPO) Process: processo que utiliza baixa pressão e temperatura, e o uso da trifenilfosfina de ródio (Tabela 01 - Tipo 1) como catalisador, desenvolvido inicialmente pela Union Carbide. A Figura 01 mostra planta de hidroformilação LPO. É empregado reator encamisado do tipo tanque agitado **(a)**, construído em aço inox. Reagentes e catalisador suplementar, para compensar perdas durante o processo, são alimentados no fundo do reator. Devido à sensibilidade do catalisador em relação algumas impurezas que podem "envenená-lo", olefina e gás de síntese e/ou o hidrogênio empregado devem, inicialmente, ser cuidadosamente purificados **(b)**. Para manter a atividade do catalisador, parte do conteúdo do reator é continuamente reprocessado separadamente **(c)** e devolvido ao processo. Em intervalos regulares e pré-determinados, todo o catalisador deve ser removido **(d)** e reprocessado.



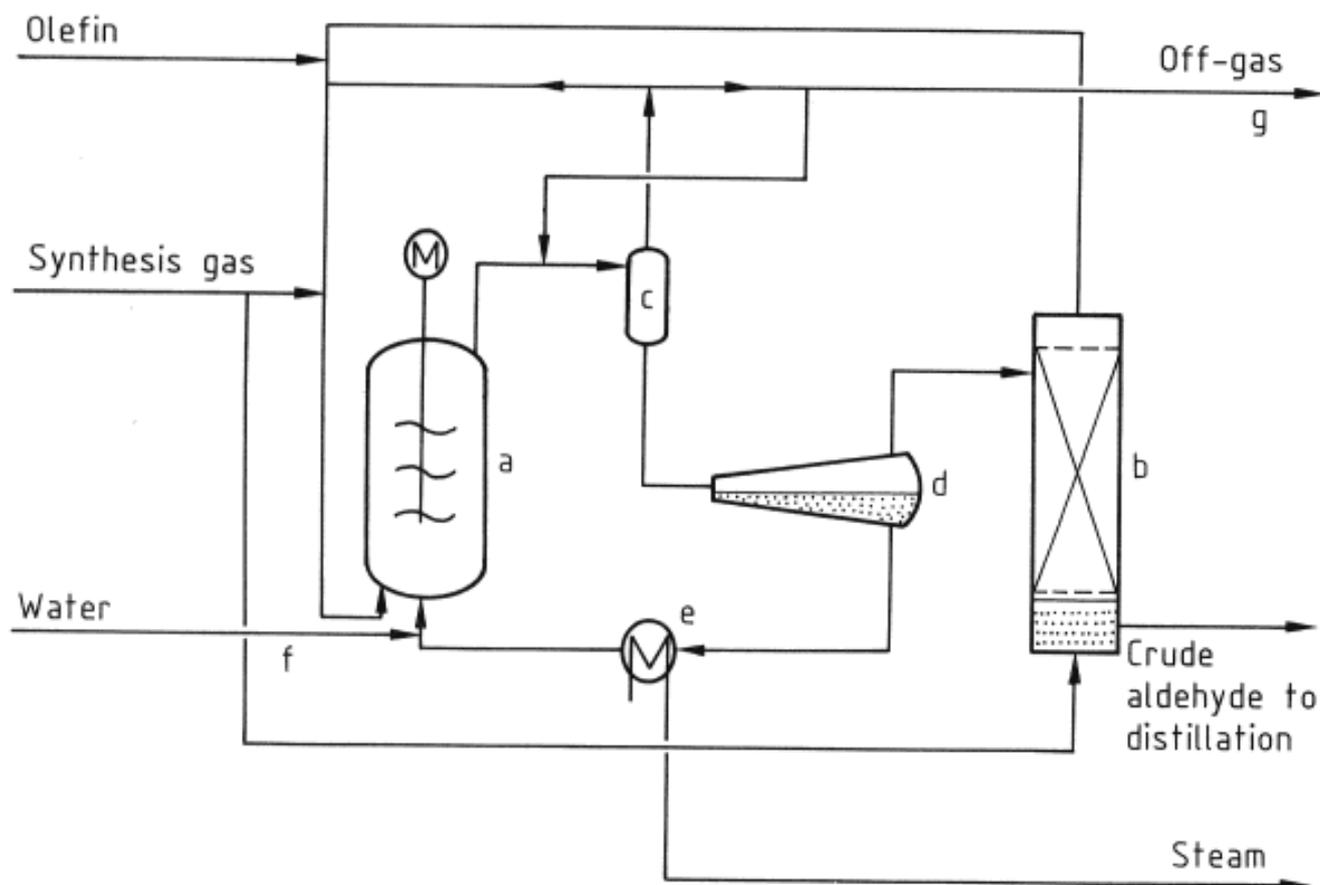
a- reator; **b-** sistema de purificação de reagentes; **c-** sistema de circulação; **d-** catalisador para reprocessamento; **e-** refluxo; **f-** condensador; **g-** separador gás/líquido; **h-** compressor; **i-** coluna de separação

Figura 01 – Low-Pressure Oxo (LPO) Process

A reação ocorre a pressões abaixo de 20 atm e faixa de temperatura entre 85°C e 115°C. Circula na camisa do reator água a baixa temperatura para remoção do calor gerado. Produtos da reação e reagentes não reagidos (conversão de cerca de 30%/passe) são liberados no topo do reator, refluxados **(e)**, resfriados no trocador de calor **(f)** e separados no separador gás/líquido **(g)**. Fase gasosa, olefina não reagida, gás de síntese e propano formado (subproduto), são reciclados para o reator através do compressor **(h)**. A fase líquida, efluente do separador **(g)**,

aldeídos formados e olefina residual, são enviados a uma coluna de extração **(i)**, no topo olefina residual é reciclada e, no fundo mistura de aldeídos e impurezas.

- Ruhrchemie – Rhône-Poulenc (RCH-RP) Process: também um processo de baixa pressão (Tabela 01 - Tipo 2); baseia-se no catalisador de ródio solúvel em água. O uso de um sistema catalisador em solução aquosa de sulfato de sódio é associado com vantagens substanciais para a prática industrial, o catalisador é heterogêneo no meio. Uma vez que é insolúvel na fase orgânica formada, a separação da fase aquosa (catalisador) e aldeídos formados é simplificada. Perdas do catalisador no aldeído bruto são insignificantes. Subprodutos são imiscíveis na fase aquosa, dispensando regeneração contínua de catalisador.



a- reator; **b-** coluna de separação; **c-** coluna de separação gás/líquido; **d-** separador orgânico; **e-** trocador de calor.

Figura 02 – Ruhrchemie – Rhône-Poulenc (RCH-RP) Process

A Figura 2 mostra o fluxograma simplificado do processo. A reação acontece em reator encamisado do tipo tanque agitado **(a)**, onde já se encontra a solução do catalisador, os reagentes são introduzidos no fundo do reator. Antes de entrar no reator, o gás de síntese inicialmente atravessa a coluna de separação **(b)**, em contracorrente com o fluxo de aldeídos formados para recuperar a olefina não reagida. A mistura de aldeídos deixa o reator pelo topo, enviada para o separador gás/líquido **(c)**, fase gasosa retorna ao reator e a fase líquida para o separador orgânico **(d)**, solução aquosa do catalisador retorna ao reator através do trocador de calor **(e)**.

Em função de temperaturas mais elevadas se comparadas com o processo LPO (ver Tabela 01), o calor produzido pode ser utilizado na geração de vapor no trocador de calor **(e)**. O aldeído bruto efluente do separador orgânico **(d)** é separado em colunas de fracionamento. Parte da água é mantida no aldeído bruto em solução homogênea. Esta perda de água é compensada através da reposição

de água **(f)** no reator. Parte do gás de escape, do separador **(c)** pode ser reciclada; parte deve ser retirada para manter um nível constante de olefina **(g)**.

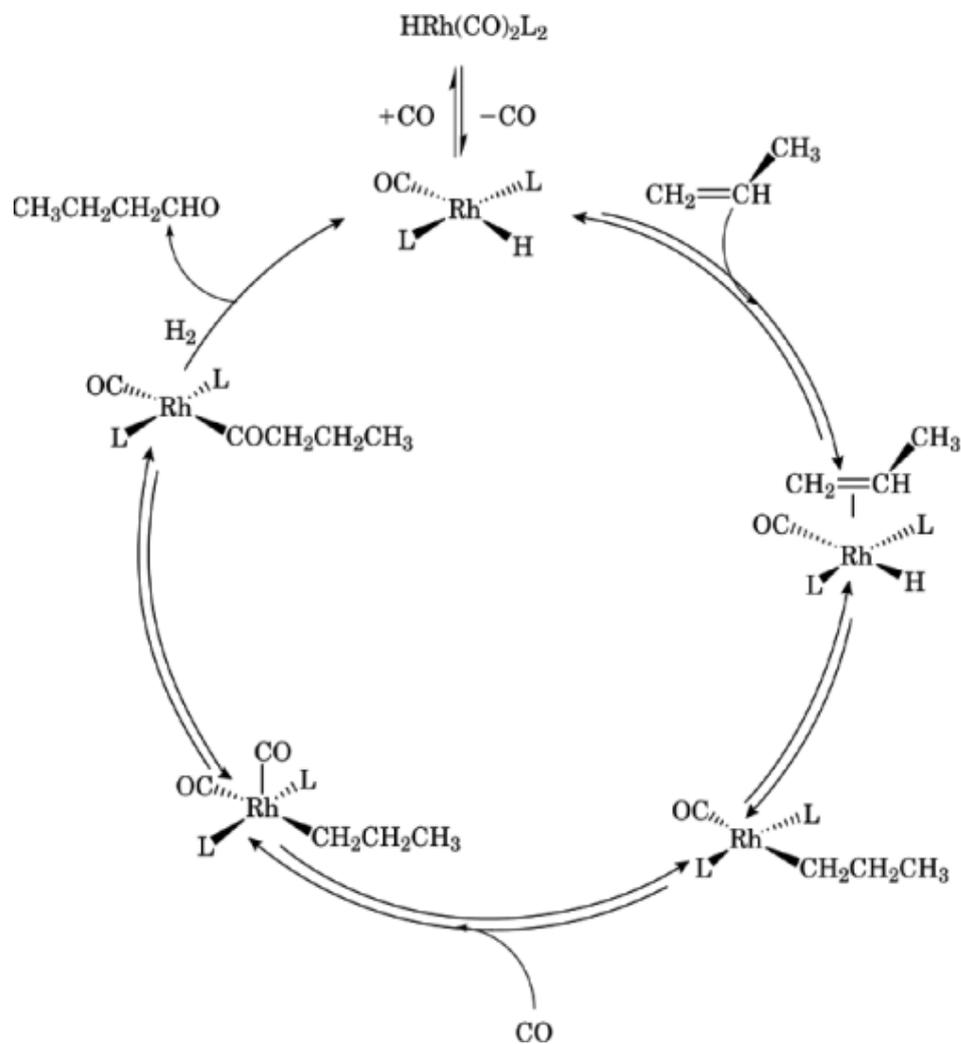
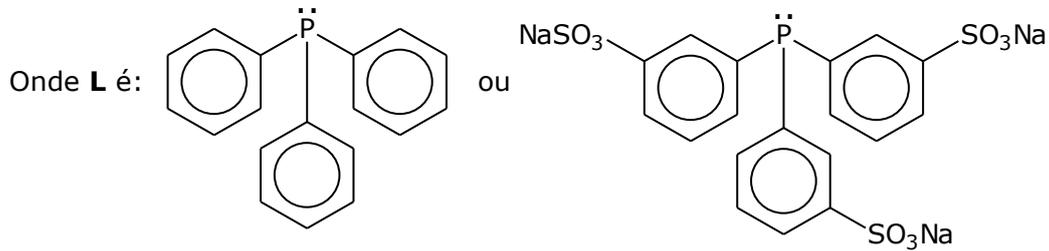
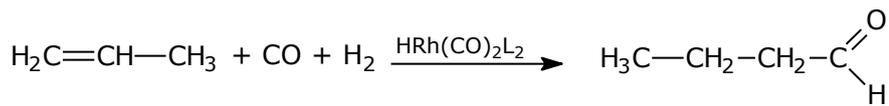
- Processo Ródio a alta pressão: utiliza catalisador de ródio não modificado (Tabela 01 – Tipo 3). Não apresenta seletividade na formação de aldeídos, produzindo quantidades iguais de produtos, linear e ramificado. Muito utilizado quando os valores agregados dos aldeídos formados são semelhantes e, também, processos onde não há possibilidade de formação de aldeídos ramificados, por exemplo processo de obtenção do propanal a partir do eteno.
- **Processos Cobalto:**
- Processo Shell: utilizado para olefinas com dupla ligação interna. Emprega carbonato de cobalto modificado com trifenilfosfina (Tabela 01 – Tipo 4) como catalisadores; não apresenta boa seletividade;
- Processo com catalisador não modificado: considerado o mais importante por ter sido o primeiro processo industrial de hidroformilação. Utiliza carbonato ácido de cobalto (Tabela 01 – Tipo 5), requer altas pressões e temperaturas. Não apresenta boa seletividade; perdeu importância em função da introdução dos catalisadores de ródio.

Plantas industriais de hidroformilação utilizam reatores do tipo tanque agitado e encamisados. Em planta industrial sob operação contínua, emprega colunas de pratos, recheio ou tubulares e encamisadas. O material empregado na construção é aço inox.

Utiliza sistema de exaustão apropriado, equipado com alarme contra o monóxido de carbono, adequado para assegurar eliminação rápida em caso de acidente.

Gás de síntese, em geral, não se adquire. Quando não é possível sua produção na planta, são adquiridos separados (CO e H_2) e introduzidos na coluna.

- Mecanismo para reação do propileno a *n*-butilaldeído utilizando catalisador de ródio modificado com trifenilfosfina ou trifenilfosfina e sulfato ácido de sódio:



- Mecanismo para reação do etileno a *n*-propanal utilizando catalisador de cobalto não modificado:

