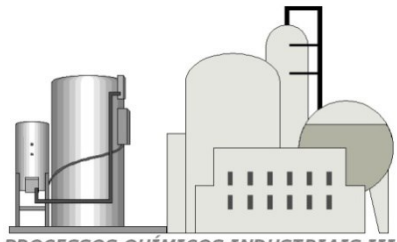


Halogenação

Prof. Marcos Villela Barcza

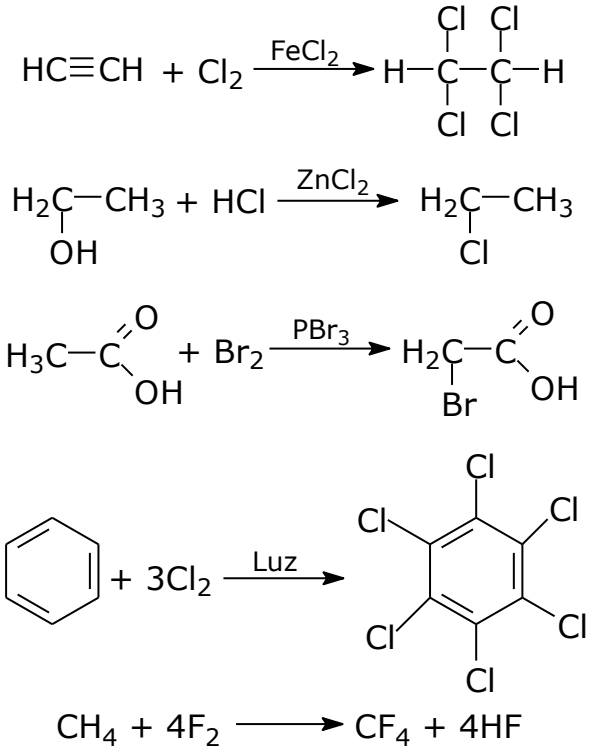
Halogenação

1- Introdução:

Processo em que um ou mais átomos de halogênio são introduzidos em um composto orgânico. A preparação de compostos orgânicos halogenados, contendo cloro, bromo, flúor ou iodo são realizadas por diferentes métodos. Os procedimentos e condições diferem não só para cada tipo de halogênio, como também segundo o tipo e estrutura de composto sob tratamento.

Derivados clorados, obtidos mais economicamente, são os de maior importância industrial e por esta razão terá especial consideração. Derivados bromados possuem vantagens em determinados casos, átomos de bromo são facilmente substituídos, áreas farmacêuticas e corantes orgânicos são as principais aplicações.

As reações podem ser por adição, substituição de hidrogênio, dupla troca:



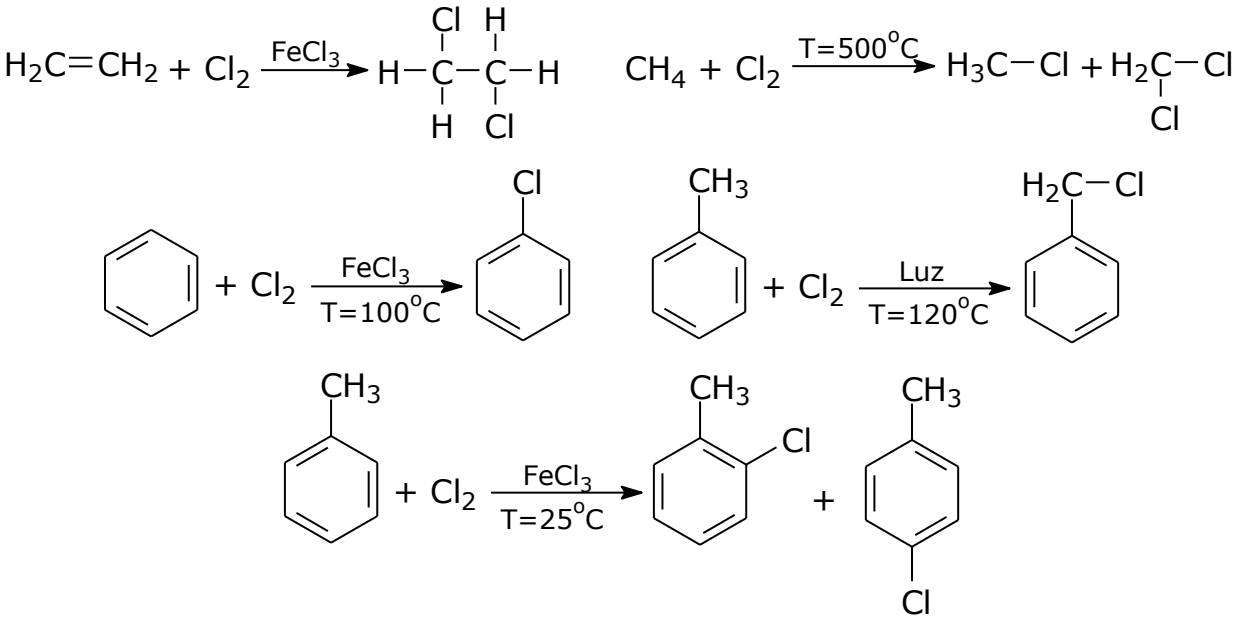
Nos exemplos acima se observa que para cada tipo de reação necessita-se um agente de halogenação específico e catalisador adequado. Muitos são compostos halogenados de ferro, zinco, fósforo, antimônio, platina, e mercúrio. Estes elementos são capazes de combinar com halogênios para dar compostos com diferentes valências, dos quais o de valência mais alta, menos estável, cede facilmente parte do halogênio durante o processo. Muitas das reações de halogenação também são catalisadas através da incidência de luz, principalmente na região do infravermelho.

2- <u>Agentes de Halogenação</u>:

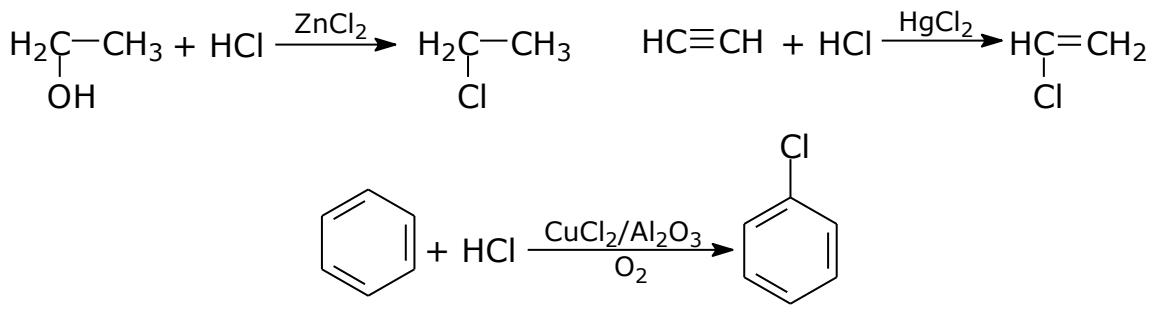
Pela sua multiplicidade é difícil ordenar os diversos processos de halogenação. Estabeleceremos uma classificação baseada nos agentes empregados.

- **Cloração:**

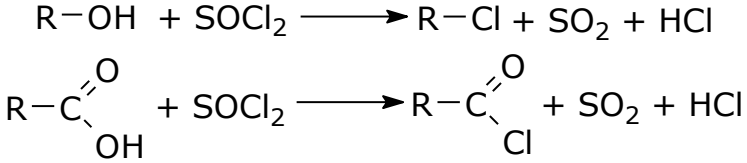
- <u>Gás Cloro</u> (Cl_2):



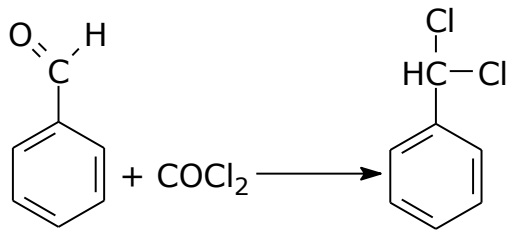
- <u>Ácido Clorídrico</u> (HCl):



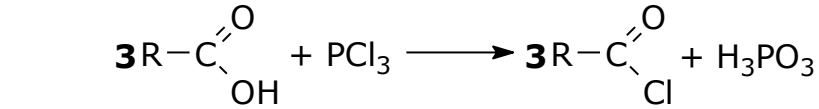
- <u>Cloreto de Tionila</u> ($SOCl_2$):

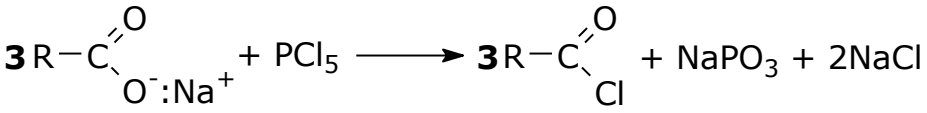


- <u>Fosgênio</u> ($COCl_2$):



- Cloretos de Fósforo (PCl_3 e PCl_5):

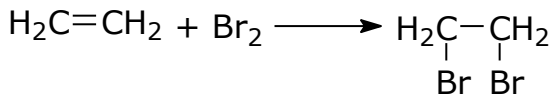


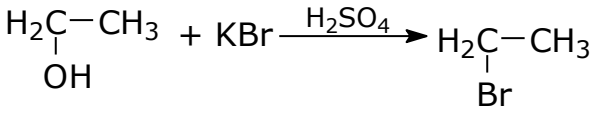


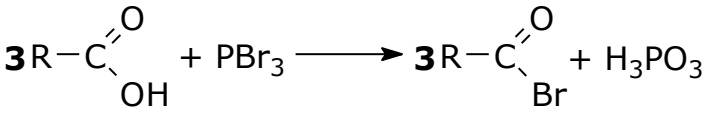
- **Bromação:**

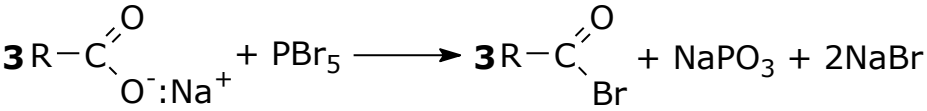
Derivados orgânicos bromados de uma maneira geral são menos estáveis e mais reativos que os correspondentes derivados clorados. Em razão das propriedades físicas, químicas e biológicas próprias, diversos compostos comerciais derivados orgânicos de bromo são importantes em vários segmentos industriais. Aplicações como herbicidas, pesticidas, germicidas, intermediário químico na indústria farmacêutica e corantes orgânicos, entre outras.

Em diversos processos, a bromação pode ser realizada em condições similares à empregada na preparação de derivados clorados. Deste modo, bromo, brometos, bromatos e hipobromitos alcalinos são empregados na preparação de compostos bromados de maneira semelhante aos correspondentes compostos clorados:



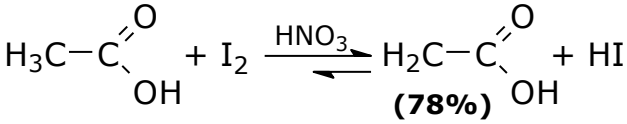




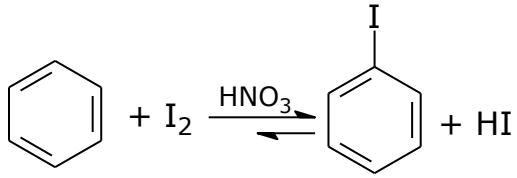


- Iodação:

Métodos de iodação diferem dos métodos aplicados nos processos de cloração e bromação. A ligação C-I é relativamente fraca e a substituição de hidrogênio por iodo só é possível em alguns casos. Estas reações possuem caráter reversível:



(78%)

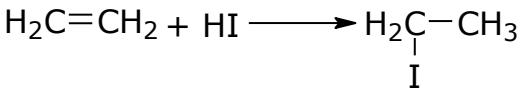


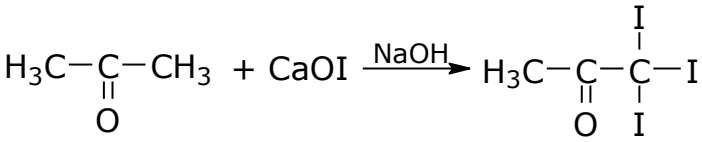
(86%)

O equilíbrio depende das condições reacionais. A remoção do ácido iodídrico por oxidação com ácido nítrico ou absorção em álcali é essencial para uma reação com rendimentos aceitáveis.

São poucos os catalisadores empregados em reações de iodação, compostos de fósforo apresentam melhores resultados.

Também são empregados, em algumas aplicações, o ácido iodídrico e hipoioditos alcalinos:

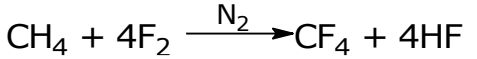




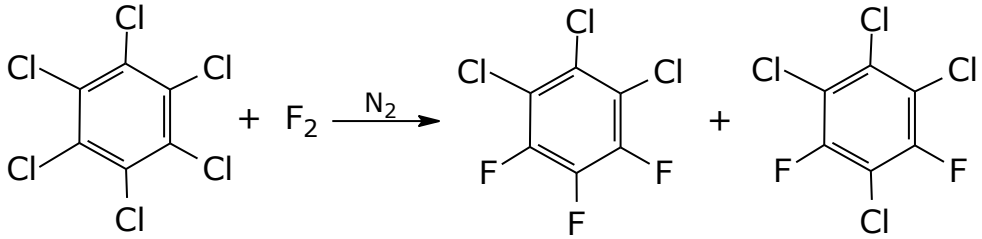
- Fluoração:

Flúor atua diretamente sobre hidrocarbonetos para produzir compostos fuorados. Entre os halogênios, o flúor é o elemento que apresenta maiores dificuldades nas aplicações industriais. As ligações que mantém unidos os átomos de flúor são mais fortes entre os halogênios; uma vez iniciado uma reação, os átomos de flúor combinam-se rapidamente e melhor com hidrogênio e o composto orgânico presente. As novas ligações criadas são fortes e o calor liberado nestas reações é violento e constitui risco de explosão.

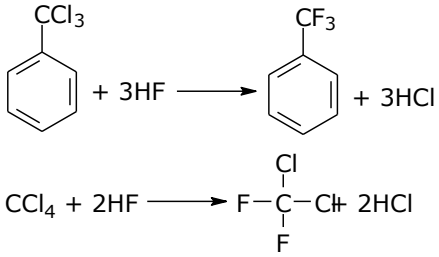
É possível obter compostos fluorados através da reação do gás flúor com compostos orgânicos em fase vapor e utilizando grande volume de gás inerte (N_2).



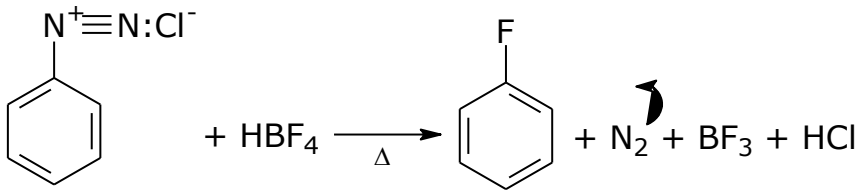
Também são obtidos compostos fluorados a partir de compostos policlorados. O flúor desloca o cloro progressivamente, por exemplo, a reação do flúor com hexaclorobenzeno produzindo o triclorotriflúorbenzeno e o tetraclorodiflúorbenzeno.



Ácido fluorídrico reage em fase vapor com compostos olefínicos em presença de pentacloreto de antimônio para produzir compostos fluorados.



Compostos fluorados também são obtidos por aquecimento de sais de diazônio com ácido fluorbórico, conhecida como Reação Schiemann:



3- <u>Características</u> <u>das</u> <u>instalações</u> <u>industriais</u>:

Reações em fase vapor, particularmente aquelas que são aceleradas pela luz, necessitam de instalações completamente diferentes das halogenações em fase líquida.

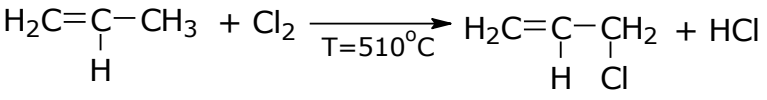
Soluções aquosas de ácido clorídrico são muito corrosivas, os melhores equipamentos são vitrificados ou revestidos de polímeros resistentes a ácidos. Para reações em fase vapor os equipamentos são construídos com tântalo, por possuir vida útil maior.

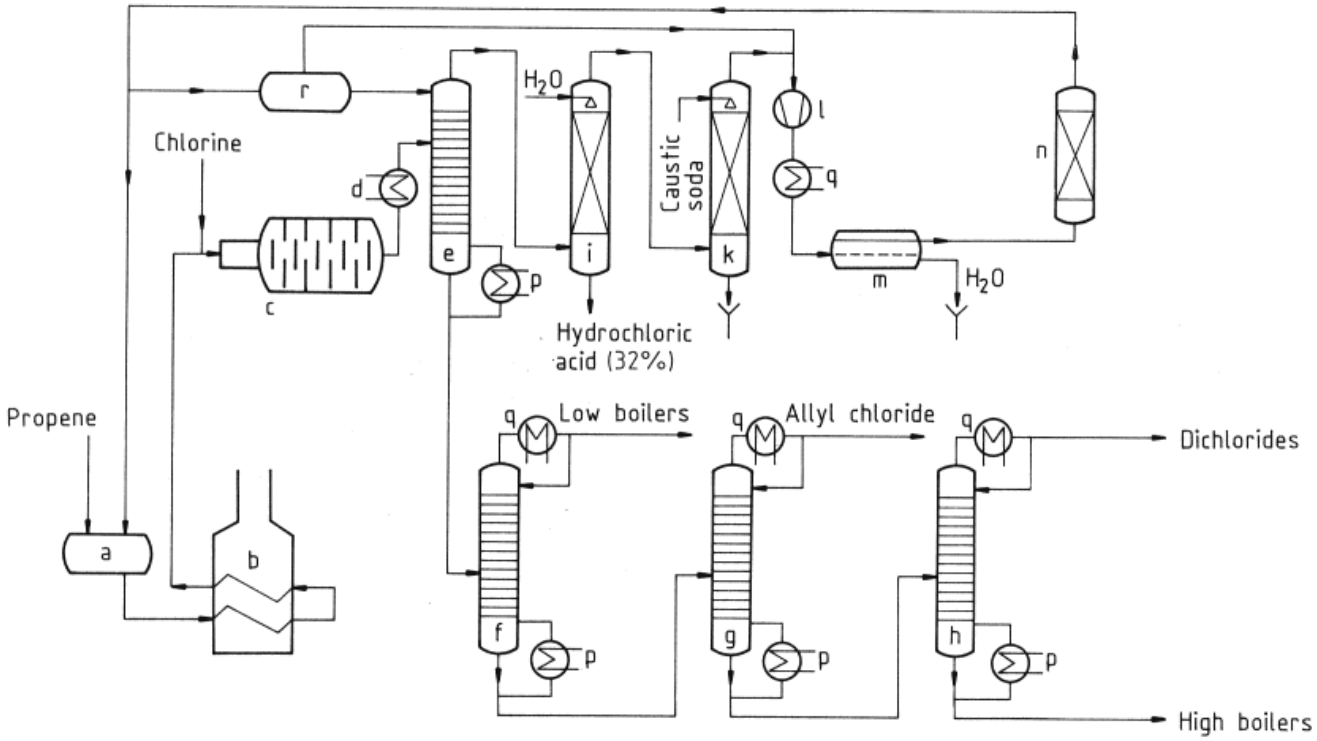
Processos de bromação exigem equipamentos vitrificados ou revestidos de polímeros resistentes.

Para reações de fluoração somente equipamentos de aço inox são utilizados.

Cloreto de Alilo

Processo Contínuo (Cloração do Propileno)





Legenda: a- Depósito de propileno líquido; **b-** Pré-aquecedor; **c–** Reator (Clorador); **d e q-** Trocadores de calor; **e**– Separador gás-líquido; **f**– Coluna de fracionamento (leves); **g**– Coluna de fracionamento (cloreto de alilo); **h**– Coluna de fracionamento de dicloretos; **i** e **k**– Scrubers; **l**– Compressor; **m**– Separador orgânico; **n**– Adsorvedor; **p**- Refervedor; **r**– Depósito de propileno frio.

- Descrição do processo:

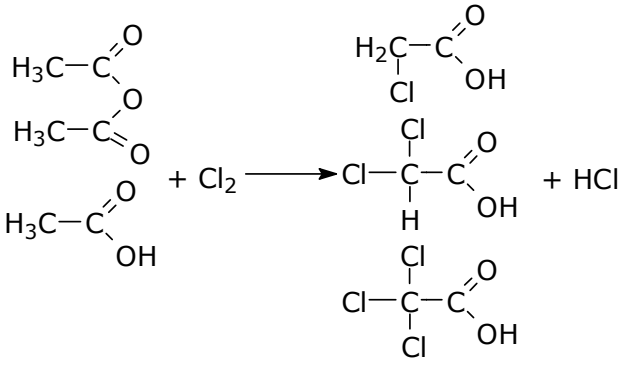
Propileno líquido é vaporizado, pré-aquecido a 350-400°C (b) e injetado com cloro gasoso no reator (c). Cloro reage completamente, elevando a temperatura no interior do reator entre 500 e 510°C; quantidades de carbono calcificado (carvão) são formadas, auxiliando (catalisando) a cloração. Película de depósito de carbono vítreo é formada nas paredes dos tubos internos no reator, que também pode conter materiais clorados e alcatrão, dificultando, ao longo do tempo, o processo de cloração. Estes devem ser limpos em intervalos de 4 a 8 semanas. Plantas industriais adotam séries paralelas de reatores, enquanto uma série está operando a outra encontra-se em processo de limpeza. A corrente gasosa que sai do reator é imediatamente resfriada (d) e enviada a um separador gás-líquido (e), a temperatura do topo é -40°C mantendo o propeno na fase líquida. Há uma separação eficiente e, hidrocarbonetos clorados, produto de fundo encontra-se livre do propileno não reagido e ácido clorídrico formado. A corrente gasosa é enviada a um primeiro scrubber (i), com água em contracorrente para absorção do ácido clorídrico como solução aquosa com concentração comercial (≈ 32%). Em seguida, o propeno remanecente na corrente gasosa é lavado em um segundo scrubber (k) com solução aquosa de

soda cáustica para remoção de traços de ácido clorídrico remanecentes. Após, compressão (l) a 12 bar, o propileno é liquefeito num condensador (q). A fase aquosa remanecente é separada em um separador orgânico (m), propileno líquido é sêco por adsorção (n) e retorna ao tanque de armazenamento (a). O produto de fundo do separador gás-líquido (e) contém 80% de cloreto de alilo, 3% de 2 cloro 1 propeno, 16% de dicloretos, principalmente 1,2 dicloropropano e 1,3 dicloro propeno, 1% 1,2,3-tricloropropano; outros compostos de PMs maiores são formados e descartados na última coluna de fracionamento. As quatro principais frações são separadas por destilação fracionada (f, g, h).

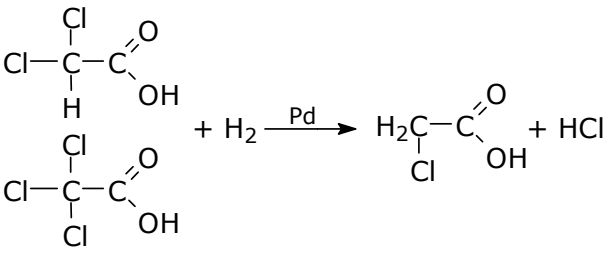
Ácido Cloroacético

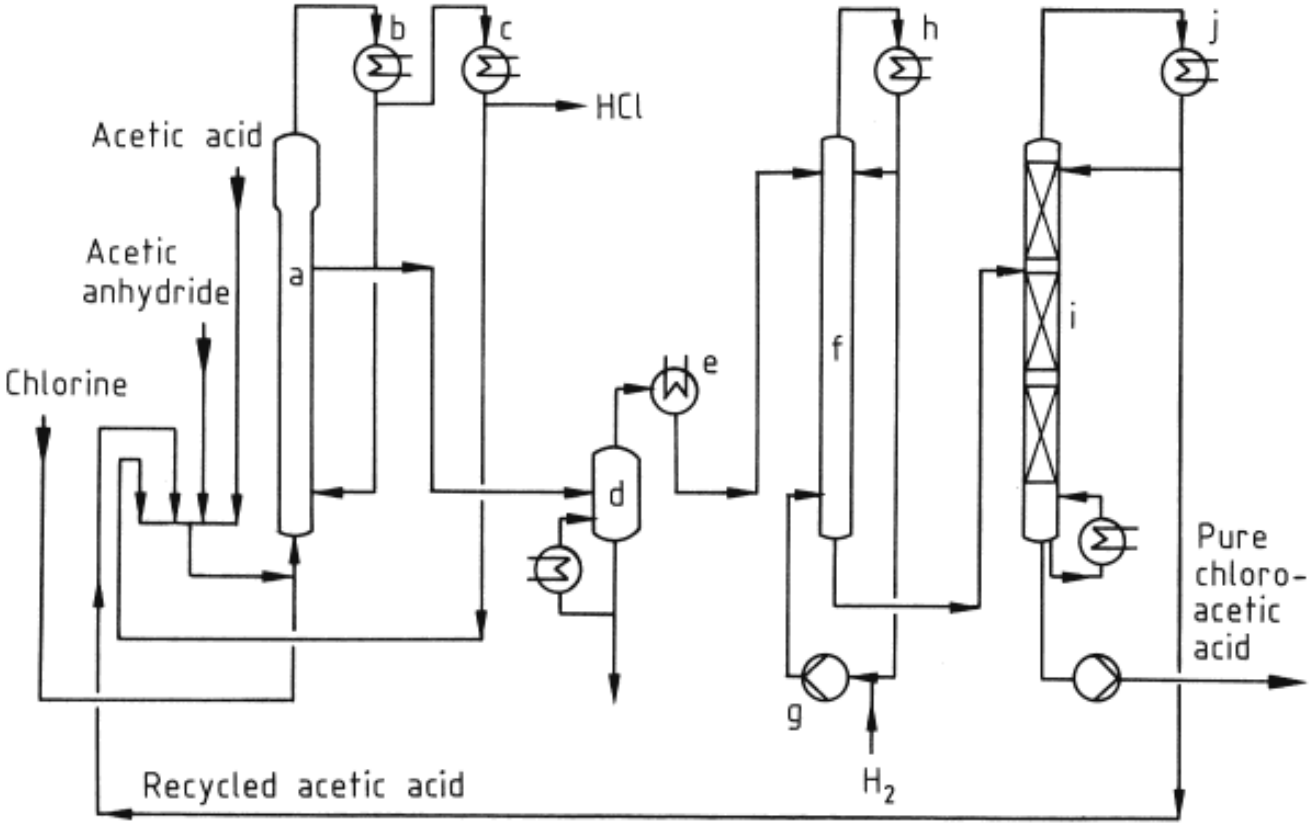
Processo contínuo (Cloração – Hidrogenação)

Cloração



Hidrogenação





a- Reator de cloração;
b- Condensador (ácido acético);
c- Condensador (cloreto de acetila);
d- Evaporador;
e- Condensador (ácido cloroacético);
f- Reator de hidrogenação;
g- Compressor (Hidrogênio);
h- Condensador;
i- Coluna de destilação;
h- Condensador (ácido acético)

- **<u>Descrição</u> <u>do</u> <u>processo</u>:**

- Mistura de ácido acético (novo e reciclado), anidrido acético e cloro gasoso são introduzidos pelo fundo do reator de cloração, também chamado de clorador. Este processo também opera com cloradores em série;
- A cloração do ácido acético ocorre a temperaturas entre 90^{O} e $140^{O}C$;
- Muitas reações ocorrem no reator formando, entre outros subprodutos, ácido dicloroacético (DCA) e tricloroacético (TCA) e cloreto de acetila;
- No topo do reator sai uma mistura do produto, ácido cloroacético (MCA), subprodutos e reagentes que não reagiram; ácido, anidrido acético e cloro, condensados retornam para o clorador. Cloreto de acetila contido no HCl gasoso também é condensado e retorna ao reator;
- O HCl descartado é purificado e convertido em solução aquosa concentrada de ácido clorídrico;
- O MCA sai do reator e encaminhado para o evaporador onde é concentrado a vácuo. Pelo topo sai uma mistura de MCA, DCA e TCA e imediatamente enviado para o reator de hidrogenação (Hidrogenador). Pelo fundo, é descartado resíduo do evaporador;
- DCA e TCA serão desclorados formando ácido cloroacético (MCA) através de processo de hidrogenação na presença de paládio como catalisador e excesso de hidrogênio. A reação ocorre a uma temperatura entre 120^{O} e $150^{O}C$;
- Pelo topo do hidrogenador, gases são condensados e retornam ao reator. No fundo é retirado MCA que segue imediatamente para coluna de destilação;
- Na coluna de destilação, no topo é recuperado ácido acético ($T_e=118^{O}C$) enviado para o clorador e, pelo fundo, o produto, ácido cloroacético ($T_f=61^{O}C$), com pureza superior a 95%.