

Introdução

A oligomerização do etileno, visando a produção seletiva de α -olefinas lineares (AOLs), tais como buteno-1 (α -C₄), hexeno-1 (α -C₆) e octeno-1 (α -C₈), representa uma das mais importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo. [1] As frações leves (distribuição de C₄-C₁₀) são utilizadas industrialmente como materiais de partida para a produção de polietileno linear de baixa densidade, enquanto as que compreendem a faixa de C₁₀-C₂₀ são utilizadas na fabricação de surfactantes, detergentes e aditivos para óleos lubrificantes sintéticos. Assim, nós descrevemos aqui a síntese, caracterização de complexos de Cr(III) contendo ligantes imina-tioéterse e o uso destes na oligomerização do etileno.

Resultados e Discussão

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno.

Ent.	Cat.	PE (g)	Olig (g)	TOF ^b (10 ³)	Seletividade (%)					C ₁₄₊
					C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)	C ₈ (α -C ₈)	C ₁₀ (α -C ₁₀)	C ₁₂ (α -C ₁₂)	
1	Cr1	0,022	1,79	27,4	17,0 (94,4)	19,0 (95,5)	15,9 (95,1)	12,9 (89,2)	9,9 (80,1)	16,8
2	Cr2	0,087	1,86	26,6	16,7 (95,3)	19,5 (95,9)	17,3 (95,6)	14,3 (90,3)	11,2 (81,9)	14,4
3	Cr3	0,026	0,24	3,3	16,1 (90,1)	17,3 (91,2)	15,3 (87,1)	10,9 (87,5)	8,2 (70,5)	11,9
4	Cr4	0,035	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Cr5	0,019	0,67	9,5	17,9 (93,1)	19,6 (94,5)	17,2 (92,5)	13,4 (88,4)	10,2 (79,4)	14,9

^aCondições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 15 min, [Cr] = 10,0 \pm 0,5 μ mol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 80 °C, [Al]/[Cr] = 300. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^bFrequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^dCalculado pela fórmula: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀).

Tabela 2: Reações de oligomerização do etileno utilizando Cr1 e variando concentração e tipo de cocatalisador. ^a

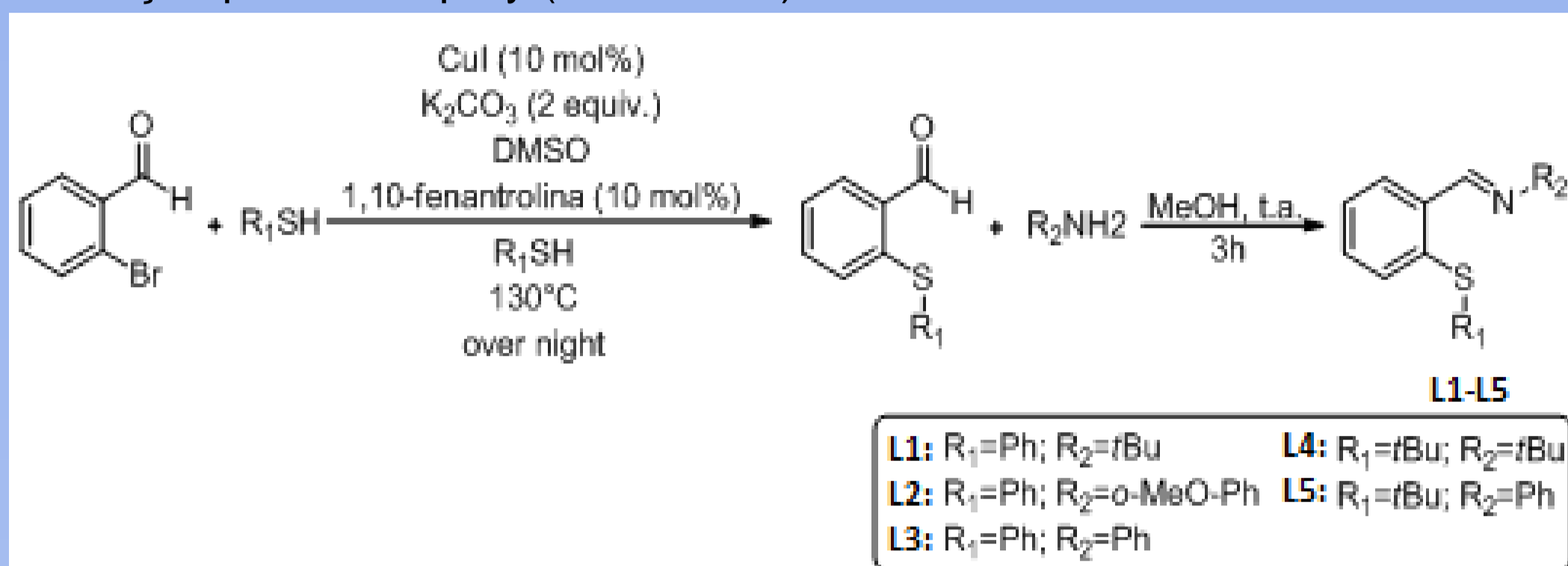
Ent	Cocat.(eq uiv.)	PE (g)	Olig. (g)	TOF ^b (10 ³)	Seletividade (%) ^c					C ₁₄₊
					C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)	C ₈ (α -C ₈)	C ₁₀ (α -C ₁₀)	C ₁₂ (α -C ₁₂)	
6	MAO (300)	0,022	1,8	27,4	17,0 (94,4)	19,0 (95,5)	15,9 (95,1)	12,9 (89,2)	9,9 (80,1)	16,8
7	MAO (600)	0,064	2,3	32,4	20,9 (93,5)	20,9 (95,1)	18,2 (93,9)	13,7 (94,5)	10,0 (93,3)	10,8
8	MAO (1200)	0,270	14,5	206,9	16,7 (96,0)	19,2 (96,3)	17,4 (96,4)	14,2 (96,4)	11,1 (96,3)	16,9
9	MAO (2000)	1,353	67,9	970,8	15,2 (93,8)	17,9 (94,9)	16,9 (94,8)	14,3 (94,5)	11,8 (94,4)	18,0
10	TMA/MAO ^d	0,029	1,0	10,9	19,0 (84,2)	20,5 (84,9)	16,6 (80,5)	12,4 (80,5)	9,5 (78,9)	9,9
11	TIBA/MAO ^d	0,259	1,8	25,9	35,5 (81,3)	11,7 (100)	13,6 (57,7)	16,0 (29,0)	10,2 (25,8)	13,0
12	TMA (300)	0,055	-	-	-	-	-	-	-	-
13	TIBA (300)	1,085	-	-	-	-	-	-	-	-
14	D-MAO ^e (600)	0,146	-	-	-	-	-	-	-	-

^aCondições reacionais: tolueno = 100 mL, [Cr1] = 10,0 \pm 0,5 μ mol, P(etileno) = 20 bar, tempo = 15 min., temperatura = 80 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^bFR: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, ou (h⁻¹) determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^d[Al]_{TMA} ou TIBA/[Cr]=600 [Al]_{MAO}/[Cr]=300 [Al]_{total}/[Cr]=1200; ^eDestilou-se o TMA do MAO (D-MAO).

Parte Experimental

Síntese dos pré-ligantes:

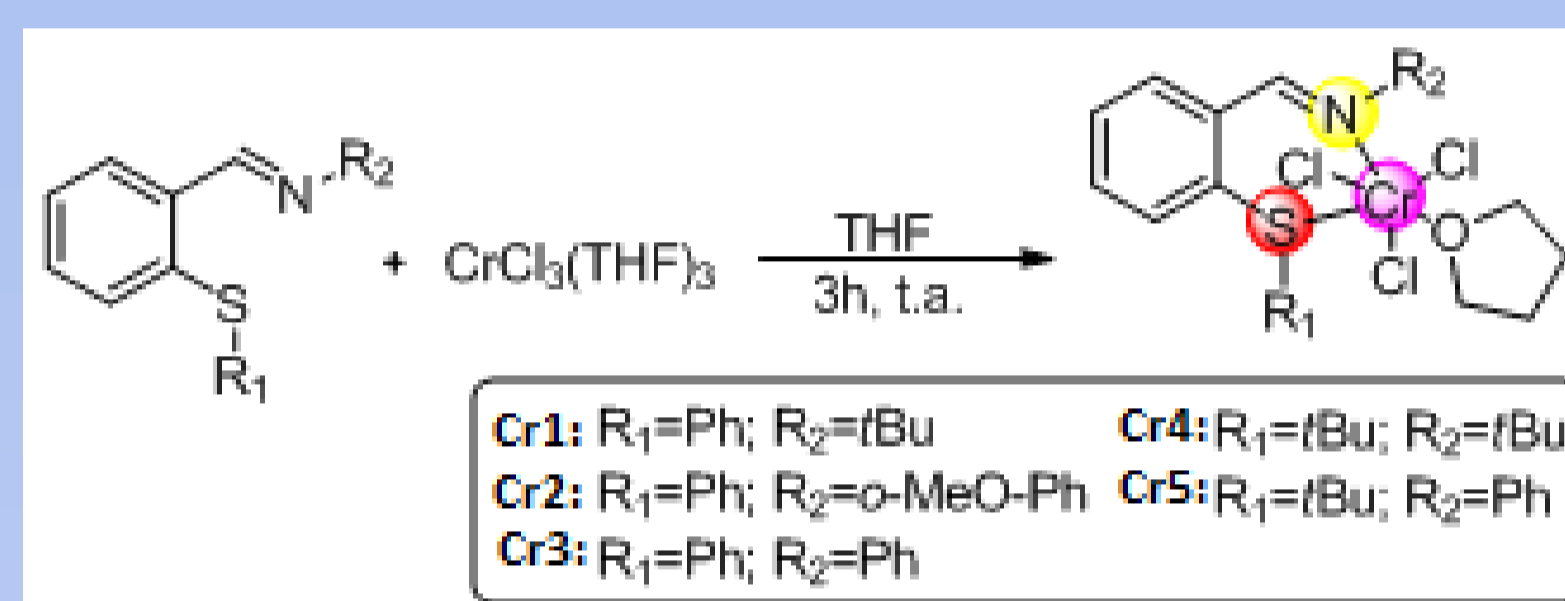
Os ligantes L1-L5 foram obtidos na forma de óleos ou sólidos com rendimentos entre 66% e 80%, os quais foram caracterizados por análise elemental, espectroscopia de RMN ¹H, ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (ESI-HRMS).



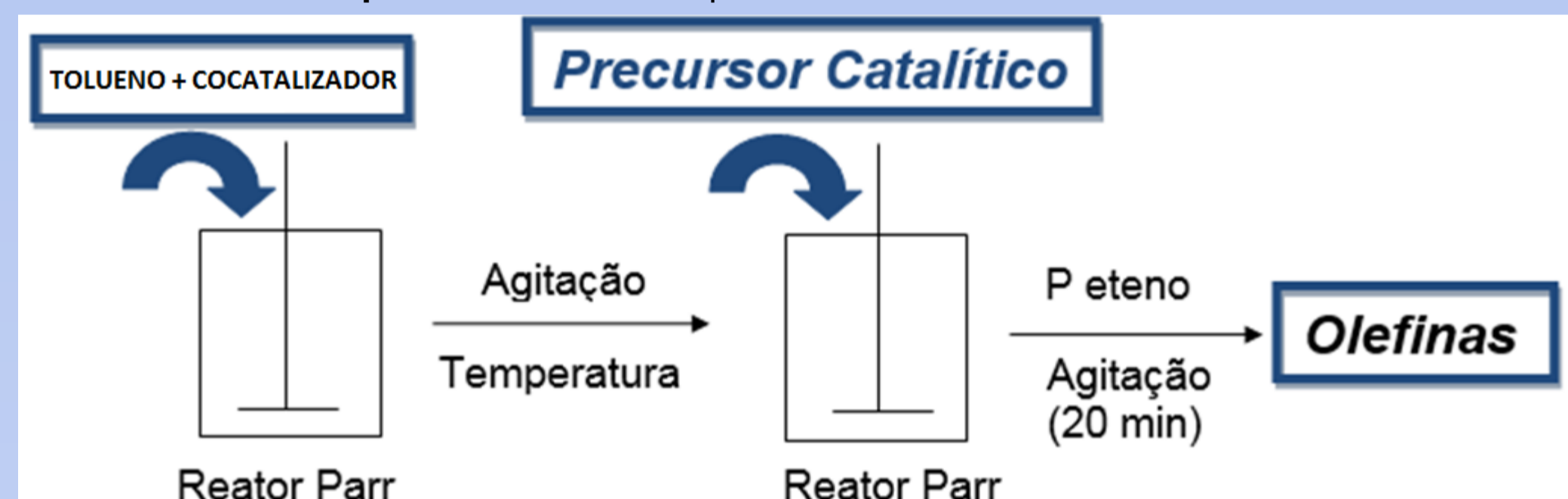
Esquema 1: Rota geral para a síntese dos pré-ligantes.

Síntese dos Precursores Catalíticos e Reações de Oligomerização

A reação de L1-L5 com o aduto CrCl₃(THF)₃ gerou a formação de cinco novos complexos (Cr1-Cr5) como sólidos marrons com rendimento variando de 62% à 91%. (Esquema 2) Estes complexos foram caracterizados por IV e ESI- HRMS.



Esquema 2: Síntese dos precursores catalíticos de Cromo Cr1-Cr5.



Esquema 3: Reações de oligomerização do etileno.

Conclusão

- ✓ Cinco novos precursores catalíticos de Cr(III) contendo ligantes imina-tioéteres (Cr1-Cr5) foram sintetizados em bons rendimentos e caracterizados;
- ✓ As reações de oligomerização empregando Cr1-Cr5, sob ativação do MAO, mostraram que a estrutura do ligante exerce influência sobre a atividade e seletividade para a produção de oligômeros. Maior atividade foi obtida utilizando Cr1, o qual apresenta alta seletividade para a produção de oligômeros (99 % em peso);
- ✓ O precursor catalítico Cr4 apresentou baixa atividade catalítica e foi responsável somente pela produção de polietileno o qual deve estar associada ao alto impedimento estérico dos grupos tert-butilas;
- ✓ A utilização de outros tipos de cocatalisadores tais como TMA e TIBA proporciona somente a formação de polímero sugerindo a formação de diferente espécie catalítica com relação àquela utilizando MAO.
- ✓ O uso de mistura de cocatalisadores determina uma diminuição da FR. Por outro lado, não se observa uma mudança significativa na seletividade.
- ✓ No processo de otimização das condições de reação, melhor resultado foi obtido utilizando uma razão molar [Al]/[Cr] de 2000 (FR = 970.800 h⁻¹ com 17,9% de hexenos e 16,9% de octenos com 95% de alfa olefinas lineares(AOL).

Referências

- [1] (a) P.W.N.N. Van Leeuwen, Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic, Inc. Dordrecht, 2004, p 175. (b) D. S. McGuinness, Chem. Rev. 111, (2011), 2321-2341.

Agradecimentos