



SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA XXVIII SIC

paz no plural



Evento	Salão UFRGS 2016: SIC - XXVIII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2016
Local	Campus do Vale - UFRGS
Título	CATALISADORES DE CROMO (III) CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA/TIOÉTER SELETIVOS PARA A PRODUÇÃO DE ALFA-OLEFINAS LINEARES
Autor	NORTON FAITÃO FARIAS
Orientador	OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR

CATALISADORES DE CROMO (III) CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA/TIOÉTER SELETIVOS PARA A PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS LINEARES

Autor: Norton Faitão Farias

Orientador: Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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. As AOL são matérias primas de alto valor agregado para a indústria química e com grande demanda mundial. Neste contexto, cinco novos complexos de Cr^{III} (**Cr1-Cr5**) contendo ligantes bidentados imina-tioéter (**L1-L5**) foram sintetizados e caracterizados. Os ligantes **L1-L5** foram sintetizados através da reação de condensação entre um aldeído de interesse com diferentes aminas em metanol à temperatura ambiente por 3 horas. **L1-L5** foram obtidos na forma de óleos ou sólidos com rendimentos entre 66 e 80%, os quais foram caracterizados por RMN ¹H, ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (ESI-HRMS). 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%. Estes complexos foram caracterizados por IV e ESI-HRMS. Análises de ressonância magnética nuclear não foram possíveis devido à natureza paramagnética destes complexos. Esta classe de complexos, sob ativação de metilaluminoxano (MAO), apresentaram atividades entre 3.300 e 970.000 h⁻¹ com boa seletividade para produção de AOL. Em condições reacionais padrões (tolueno = 100 mL, [Cr] = 10,0 ± 0,5 μ mol, Pressão(etileno) = 20 bar, tempo = 15 min e temperatura = 80 °C) os pré-catalisadores foram ativos para oligomerização/polimerização do etileno com atividades entre 3.300 h⁻¹ e 27.400 h⁻¹ com boas seletividades à AOL. O complexo **Cr4** foi o único complexo não ativo para oligomerização produzindo apenas polímeros. A partir dos dados reacionais obtidos, selecionou-se **Cr1** para a otimização das condições reacionais onde se variou o cocatalisador (tipo e concentração), a temperatura e o tempo. Com o aumento da razão [Al]/[Cr] a reação teve sua atividade aumentada consideravelmente, chegando a 970.800 h⁻¹ em [Al]/[Cr] = 2000. A variação do tempo reacional indicou que em tempos menores (5 min) há uma maior concentração de espécies cataliticamente ativas, as quais tendem a se degradarem com o tempo, portanto em tempos menores a atividade é maior (FR_{5min} = 30.200 h⁻¹, FR_{15min} = 19.600 h⁻¹, FR_{30min} = 10.300 h⁻¹). Variando-se a temperatura, a entrada à 60°C, produziu 68,13% de polietileno mostrando um sistema seletivo à polimerização (FR = 1.100 h⁻¹) e com o aumento da temperatura para 80 °C, apenas 1,21% de polímeros foi produzido, modificando a seletividade para a produção de oligômeros (FR = 11.000h⁻¹). Isso mostra a importância do controle da temperatura no processo. Cinco novos precursores catalíticos foram sintetizados e caracterizados, apresentando boas atividades e alta seletividade para AOL em condições padrões. Em condições ótimas ([**Cr1**] = 10 mol, tolueno, 80°C, tempo = 15 min, 20 bar de etileno, [Al/Cr] = 2000) o pré-catalisador apresentou FR = 970.800 h⁻¹ com 17,9% de hexenos e 16,9% de octenos com 95% de AOL. Na literatura, nenhum sistema catalítico de cromo (III) utilizando ligantes monodentados, bidentados ou tridentados foram capazes de oligomerizar com esta atividade, sem perda de seletividade à alfa olefinas. Em condições padrões **Cr1**, variando a temperatura para 60°C foi obtida a maior seletividade para C₆= 28% e C₈ = 18%.