

1. Introdução

A oligomerização de olefinas leves tem como produtos principais intermediários de síntese para a indústria petroquímica, destacando-se a importância para a produção de α -olefinas. As α -olefinas são utilizadas como comonomero na produção de polietileno (C_4 - C_{10}), plastificantes (C_8 - C_{12}), detergentes (C_{12} - C_{16}) e lubrificantes (C_{30} - C_{40}).

Os processos catalíticos existentes normalmente se dão em meio homogêneo, sendo esta uma desvantagem para uso industrial devido a dificuldade que o sistema apresenta de ser reciclado. Muitos materiais são estudados como meio para imobilização de catalisadores, como por exemplo zeólitas, argilas e sílicas. Zeólitas vêm sendo estudadas como suporte de catalisadores de metais de transição devido a potencialidade de reciclagem e aumento de seletividade. [1]

Neste trabalho o complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II), foi empregado como precursor catalítico em reações de oligomerização do eteno, em meio homogêneo e heterogeneizado em zeólita. O efeito da razão Al/Ni foi avaliada visando à otimização da atividade e seletividade.

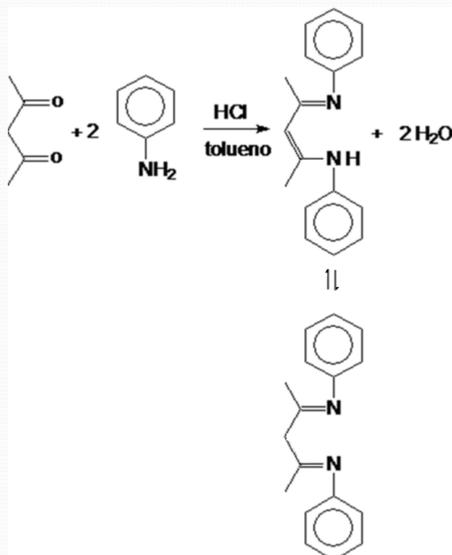
2. Objetivos

Obter um sistema catalítico heterogêneo ativo e seletivo para a oligomerização de eteno, visando a produção de 1-buteno.

- Realizar as sínteses do ligante *N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina, do aduto bis(acetonitrila)dibromoníquel(II) e do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II);
- Realizar testes catalíticos com reações de oligomerização do eteno utilizando o precursor catalítico em meio homogêneo e impregnado na zeólita.

3. Metodologia

3.1 Síntese do ligante Ni-diimina [2] e seu respectivo complexo de níquel [3]



Bandas encontradas na análise de infravermelho do ligante	
-CH ₂ -	σ_{as} 2926 cm ⁻¹ σ_s 2853 cm ⁻¹ δ 1465 cm ⁻¹
-CH ₃	δ 1375 cm ⁻¹
C-H	σ < 3000 cm ⁻¹
C-H sp ³	σ < 3000 cm ⁻¹
C-H sp ²	σ > 3000 cm ⁻¹
C=C	1675 - 1665 cm ⁻¹ (fraca)
trissubstituída	840 - 790 cm ⁻¹ (média)
Aromático monossustituído	750 cm ⁻¹ (forte)
	700 cm ⁻¹ (forte)
C=N	1600 cm ⁻¹
N-H	$\delta_{no\ plane}$ 1650 - 1580 cm ⁻¹

Figura 1: Síntese do ligante [2]

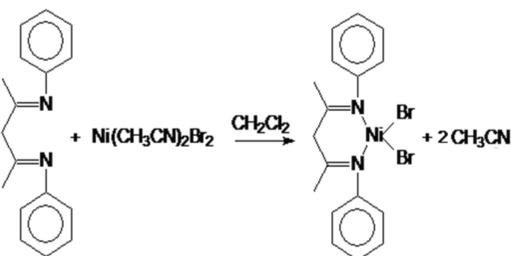


Figura 2: Síntese do complexo [3]

Bandas encontrados na análise de infravermelho do complexo	
-CH ₂ -	σ_{as} 2926 cm ⁻¹ σ_s 2853 cm ⁻¹ δ 1465 cm ⁻¹
-CH ₃	δ 1375 cm ⁻¹
C-H	σ < 3000 cm ⁻¹
C-H sp ³	σ < 3000 cm ⁻¹
C-H sp ²	σ > 3000 cm ⁻¹
C=N	1670 cm ⁻¹
Aromático monossustituído	750 cm ⁻¹ (forte)

3.2 Síntese da zeólita ZSM-35 e do complexo heterogeneizado

A zeólita ZSM-35 foi sintetizada utilizando o líquido iônico 1-butil-3-metil-imidazol como direcionador de estrutura e razão Si/Al = 8. Esta zeólita apresenta estrutura semelhante a zeólita natural ferrierita. Ela possui anéis de 10 (4,2 x 5,4Å) e 8 membros (3,5 x 4,8Å) interligados por cavidades esféricas com tamanho de 6-7Å. O complexo ficará retido no suporte devido a porosidade do mesmo, utilizando o método *ship-in-a-bottle*. A reação de impregnação envolve a simples reação do ligante e do aduto na presença da zeólita.

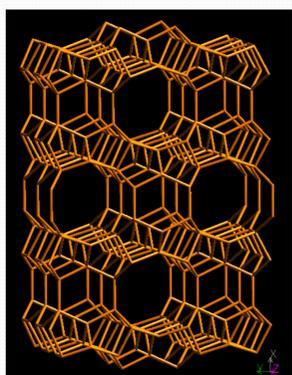


Figura 3: Estrutura da zeólita ZSM-35

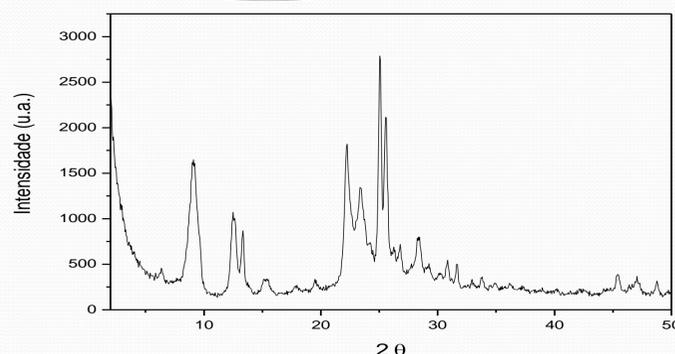


Figura 4: Análise de Difração de Raio X realizada na zeólita ZSM-35

3.3 Realização dos testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro de 150 mL, com dupla camisa para circulação do banho termostatisado, dotado de válvula de purga, termopar para controle de temperatura e agitação magnética. As condições reacionais escolhidas foram de 27 μ mol de catalisador, 20°C, pressão de 5 atm de eteno, cocatalisador EASC (sesqui-cloreto de etil alumínio) em reação de 30 minutos. Visando a otimização das reações em relação a atividade e a seletividade para 1-buteno, foi variada a razão Al/Ni.



Figura 5: Reator

3.4 Caracterização dos oligômeros obtidos

Os oligômeros foram analisados quantitativamente por Cromatografia Gasosa, empregando um equipamento Varian 3400CX, com uma coluna Petrocol DH (polimetilsilicone) de 100m x 0,25 mm e H₂ como gás de arraste. As condições operacionais foram: T_{injetor}: 250 °C, T_{detector}: 250 °C; Forno: T_i: 36 °C e T_f: 250 °C; rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, atenuação 8 e razão de split de 170.

Tabela 1: Reações de oligomerização de eteno^a.

Meio	Al/Ni	FR ^b (h ⁻¹)	%C4	% 1-buteno
[Ni]	28	25.000	85	50
[Ni]- ZSM-35	18	3.500	85	75
[Ni]- ZSM-35	28	25.000	85	40
[Ni]- ZSM-35	37	15.000	79	20

^a Condições reacionais: 5 atm de eteno, 30mL de tolueno, ^b FR (frequência de rotação) = $n_{eteno\ convertido} / n_{níquel} \times h$.

4. Discussão dos resultados

Com os resultados de atividade e seletividade dos testes catalíticos realizados conclui-se que a razão Al/Ni que otimizou as reações em meio heterogêneo (precursor catalítico suportado) foi igual a 28, quando obtido atividade de 25.000 h⁻¹ e seletividade de 40% para 1-buteno. Para as reações realizadas com o precursor catalítico homogeneizado no meio foi obtida, para a razão Al/Ni também de 28, atividade de 25.000 h⁻¹ e seletividade para 1-buteno de 50%.

5. Conclusão

Os resultados obtidos nas reações de oligomerização de eteno catalisada por complexos de Ni-diimina impregnados na zeólita ZSM-35, na razão Al/Ni ótima (28) em relação a atividade e seletividade para 1-buteno, apresentaram atividade semelhante. Em relação a seletividade também houve semelhança em relação a reação em meio homogêneo. Com os resultados apresentados, pode-se dizer que a imobilização do complexo Ni-diimina apresenta-se vantajosa, por manter as propriedades catalíticas do complexo e devido a possibilidade de reciclar o catalisador.

6. Referências

- M. L. Mignoni, M. O. de Souza, S. B. C. Pergher, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Applied Catalysis, A: General* **2010**, 374(1-2), 26-30.
- C. G. de Souza, *Síntese de um Precursor Catalítico de Ni- β -diimina Heterogeneizado do Método Sol-gel e sua Utilização em Reações de Polimerização do Eteno*, Dissertação de Mestrado, PPG-Química, UFRGS, **2008**.
- J. M. Thomas, R. Raja, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689 (24), 4110-4124

7. Agradecimentos

- PROPESQ/UFRGS
- CNPq