

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1005977-6 A2**

(22) Data de Depósito: 05/07/2010
(43) Data da Publicação: 17/04/2012
(RPI 2154)



* B R P I 1 0 0 5 9 7 7 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*

B01J 31/16
B01J 31/26
C07F 15/04
C07F 19/00
C07C 2/02
C07C 2/30
C07B 61/00
C08F 4/69

(54) **Título:** CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS USANDO TAIS CATALISADORES

(73) **Titular(es):** PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) **Inventor(es):** Adão Lauro Bergamo, Ana Helena Dias Pereira dos Santos, Carlos René Klotz Rabello, Lucilene Losch de Oliveira, Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior, Roberta Campedelli

(57) **Resumo:** CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS USANDO TAIS CATALISADORES. A presente invenção refere-se à síntese de precursores catalíticos e ao uso dos ditos precursores catalíticos em reações de oligomerização de etileno para a produção seletiva de alfa-olefinas. Mais especificamente, refere-se à preparação e uso de compostos de coordenação que contém ligantes polidentados, os quais compreendem compostos à base de metal de transição dos grupos 6 e 10, em particular os metais cromo (III) e níquel (II). Ditos precursores catalíticos apresentam uma elevada atividade catalítica e uma alta seletividade para a produção de alfa-olefinas.



**CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE
OLIGOMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE
ALFA-OLEFINAS USANDO TAIS CATALISADORES**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se à síntese de precursores catalíticos e ao uso dos ditos precursores catalíticos em reações de oligomerização de etileno, para a produção seletiva de alfa-olefinas. Mais especificamente, a presente invenção refere-se à síntese de compostos de coordenação polidentados, os quais contêm metais de transição dos grupos 6 e 10 da
10 Tabela Periódica de elementos químicos, e ao uso desses compostos como catalisadores na oligomerização de olefinas, particularmente na dimerização e na trimerização do etileno, para a produção seletiva de alfa-olefinas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

15 As alfa-olefinas de maior interesse industrial são hidrocarbonetos lineares com 4 a 20 átomos de carbono. Na oligomerização as cadeias de carbono se unem através dos átomos de carbono localizados na extremidade das cadeias, na posição alfa, por meio das ligações duplas. São utilizadas não só na produção de substâncias surfactantes e
20 lubrificantes sintéticos, mas também como co-monômeros na produção de polímeros de olefinas (poliolefinas). Nas últimas décadas tem-se desenvolvido sistemas catalíticos com maior atividade e melhor seletividade, de modo a permitir processos mais econômicos de oligomerização e/ou trimerização de olefinas.

25 Sistemas catalíticos de oligomerização de etileno, para a produção de alfa-olefinas superiores, são frequentemente descritos no estado da arte empregando compostos complexos de titânio, níquel e, em menor extensão, de zircônio.

30 No documento de patente GB 1294214 descreve-se um sistema catalítico que utiliza um complexo de titânio. Neste documento descreve-se

também um processo adequado para a produção de um catalisador para obtenção de olefinas com 8 a 20 átomos de carbono, por meio da oligomerização de etileno.

5 Outro sistema de oligomerização catalítica encontra-se descrito no documento de patente WO 2005/092821. Este documento apresenta um processo que utiliza catalisadores de níquel, ferro ou cobalto, para a produção de olefinas com 4 a 12 átomos de carbono. Contudo, catalisadores de titânio, níquel e zircônio na maioria das vezes resultam em produtos que contém uma larga faixa de alfa-olefinas, devido à baixa
10 seletividade catalítica para produção de olefinas por meio da oligomerização de etileno.

A atividade e a seletividade dos sistemas catalíticos são função da natureza dos ligantes utilizados, da combinação dos ligantes e da razão catalisador/cocatalisador, como por exemplo, $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ou metilaluminoxano.

15 Dentre os sistemas catalíticos capazes de oligomerizar seletivamente o etileno encontram-se os sistemas catalíticos à base de cromo.

Os catalisadores de cromo têm sido bastante utilizados em uma variedade de processos de polimerização de olefinas, como por exemplo, a produção de polietileno ou de copolímeros de etileno e hexeno. Desta
20 forma, os ditos sistemas catalíticos à base de cromo têm sido aplicados na produção seletiva de alfa-olefinas. É conhecido na arte o uso de um catalisador de cromo para trimerização do etileno baseado em um ligante tridentado, o qual contém átomos de nitrogênio e enxofre como grupos doadores.

25 No documento de patente US 2005/131262 descreve-se um sistema catalítico de alta seletividade, cujo objetivo é facilitar a produção de 1-hexeno de modo a evitar a coprodução de quantidades significativas de polietileno. Tal sistema catalítico compreende uma combinação de heteroátomos ligantes multidentados, úteis para a oligomerização catalítica
30 de olefinas, que inclui como ligante pelo menos três heteroátomos, dentre

os quais, pelo menos um é um átomo de enxofre. Adicionalmente, os heteroátomos ligantes também podem ser átomos adicionais de enxofre e pelo menos um átomo de nitrogênio ou fósforo.

Embora ainda se investiguem amplamente sistemas catalíticos de oligomerização de etileno alternativos, observa-se ainda uma carência de sistemas catalíticos para a oligomerização e/ou trimerização de etileno mais seletivos, com maior atividade e com alto rendimento de produtos. Com isso, tornou-se bastante atraente o desenvolvimento de sistemas catalíticos com co-catalisadores mais seletivos à fração de alfa-olefinas mais desejáveis, na faixa de 6 a 10 átomos de carbono.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à síntese de precursores catalíticos e ao processo para a produção seletiva de alfa-olefinas, no qual os catalisadores obtidos com tais precursores são usados em reações de oligomerização, particularmente a dimerização e a trimerização do etileno.

Mais especificamente, a presente invenção refere-se à síntese e ao uso de compostos de coordenação polidentados à base de metal de transição do grupo 6 da Tabela Periódica, como o cromo (III), ou do grupo 10, como o níquel (II).

Ou seja, a presente invenção ensina a preparação de compostos à base de Cr, a partir da reação entre ligantes nitrogenados tridentados e um composto equivalente ao aduto $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$, em uma solução de tetrahidrofurano (THF), por 3 horas, sob atmosfera de argônio, e a preparação de compostos à base de Ni, a partir da reação entre ligantes nitrogenados tridentados e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em THF, por 24 horas.

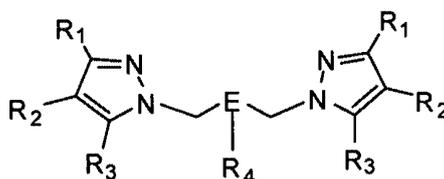
Adicionalmente, a presente invenção ensina a preparação de sistemas catalíticos, os quais utilizam catalisadores e co-catalisadores em reações de oligomerização de olefinas. Ditos sistemas apresentam uma elevada atividade catalítica e uma alta seletividade para a produção de alfa-olefinas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à síntese de precursores catalíticos. Adicionalmente, a presente invenção se refere ao uso dos ditos precursores catalíticos em reações de oligomerização de etileno em um processo para a produção seletiva de alfa-olefinas.

Mais especificamente, ditos precursores são compostos de coordenação polidentados, os quais compreendem compostos à base de metal de transição do grupo 6 da Tabela Periódica, particularmente o metal cromo (III), e compostos à base de metal de transição do grupo 10, particularmente o metal níquel (II).

Os catalisadores destinados à reação de oligomerização de etileno para produção de alfa-olefinas, obtidos de acordo com a presente invenção, compreendem compostos de metal de transição e são representados pela fórmula LMX_3 ou LMX_2 , onde: "M" é um metal de transição selecionado do grupo 6 ou 10 da Tabela Periódica dos elementos químicos e o seu estado de oxidação pode variar de +2 a +6. "X" é um ânion; "L" é um ligante de acordo com a estrutura representada pela Fórmula 1, também representado pela fórmula $E[(CH_2)(Pz)]_2R^4$, onde: "E" é um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, ligado ou não a um ou dois grupos "Pz" e a um radical R^4 .



FÓRMULA 1

Cada um dos grupos "Pz" compreende um anel pirazolil com um átomo de nitrogênio como heteroátomo. Para o ligante da presente invenção, os dois grupamentos "Pz" podem ser iguais ou distintos. Os radicais R^1 , R^2 e R^3 representam átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbíl localizados respectivamente nas posições 3, 4 e 5 do anel

pirazolil.

De acordo com a presente invenção, pelo menos uma das posições 3, 4 e 5 do anel pirazolil deve estar preenchida por um radical hidrocarbíl. Estes radicais hidrocarbíl podem ser iguais ou distintos entre si. Entretanto, no caso de apenas uma ou duas destas posições estarem preenchidas por este tipo de radical, a posição não preenchida deve conter um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarbíl com número de átomos de carbono na faixa C₁-C₃.

Os radicais R¹, R², R³ e R⁴ podem ser dos seguintes tipos: um radical hidrocarbíl alifático C₁-C₂₀; um radical hidrocarbíl alifático C₁-C₂₀ o qual é substituído com pelo menos um radical aromático C₆-C₁₄; um radical hidrocarbíl aromático C₆-C₂₀ não substituído; um radical hidrocarbíl aromático C₆-C₂₀ o qual é substituído com pelo menos um radical alquil C₁-C₁₀.

Como exemplos ilustrativos, mas não restritivos, de metais de transição "M" que podem ser utilizados por esta invenção encontram-se o cromo, o molibdênio e o tungstênio do grupo 6 da Tabela Periódica e o níquel e o paládio do grupo 10 da Tabela Periódica.

Como exemplos ilustrativos, mas não restritivos, de ânions "X" que podem ser utilizados segundo esta invenção encontram-se cloreto, brometo, fluoreto e alquil derivados tais como metila e etila. Estes ligantes podem ser iguais ou distintos entre si.

Como exemplos ilustrativos, mas não restritivos, de grupamentos R¹, R², R³, situados respectivamente nas posições 3, 4 e 5 do anel pirazolil, e R⁴ podem ser citados os radicais n-butila, iso-butila, tert-butila, iso-pentila, neo-pentila, fenila, benzila, cumenila e mesitila.

Opcionalmente a composição catalítica a ser utilizada na reação de oligomerização pode compreender um ou mais tipos de co-catalisador combinados ou não entre si, como por exemplo, co-catalisadores do tipo alquilalumínio, hidrocarbílaluminóxano ou borano, este último derivado do B(C₆F₅)₃. Dentre os exemplos de alquilalumínios preferencialmente

utilizados, encontram-se o trialquilalumínio e os derivados de bisalquilalumínio com grupos alquil C₁-C₈, como por exemplo, trimetilalumínio, triisobutilalumínio, cloreto de dimetilalumínio e cloreto de dietilalumínio. Como exemplos de hidrocarbilaruminoxanos preferencialmente
5 utilizados encontram-se os alquilaluminoxanos, os arilaluminoxanos e os alquilarilaluminoxanos com grupos alquil C₁-C₄, como por exemplo, metilaluminoxano e metilaluminoxano modificados. Entre os exemplos de boranos preferencialmente utilizados encontram-se o B(C₆F₅)₃ e seus derivados [(fenil)₃C][B(C₆F₅)₄], [(metil)₃HN][B(C₆F₅)₄], [(etil)₃HN][B(C₆F₅)₄] e
10 [(fenil)₃HN][B(C₆F₅)₄].

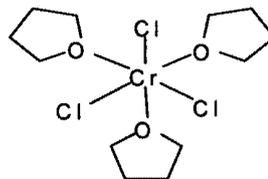
Quando utilizados co-catalisadores à base de alumínio, a relação adotada entre co-catalisador e catalisador é uma relação molar, que se situa entre 1:1 e 1:10.000, preferencialmente entre 1:50 e 1:5.000 e mais preferencialmente entre 1:200 e 1:2.000. Esta relação molar é definida
15 pela relação molar entre o alumínio e os metais dos grupos 4, 5 ou 10 da Tabela Periódica. Quando utilizados co-catalisadores a base de boro a relação molar é igual a 1:1, sendo definida pela relação molar entre o boro e os metais dos grupos 4 ou 5 da Tabela Periódica.

Os catalisadores da presente invenção podem ser utilizados em
20 processos de oligomerização em fase líquida ou fase gasosa. Ditos catalisadores podem participar das reações solubilizadas no meio reacional, disperso em líquido iônico organoaluminato ou em suspensão, quando suportados em um suporte adequado. Dentre os suportes adequados ao uso na presente invenção encontram-se a sílica, o cloreto
25 de magnésio e a alumina. A reação de oligomerização é conduzida nas condições normalmente empregadas com outros tipos de catalisadores. A temperatura varia na faixa entre -10°C e 150°C, preferencialmente entre 70°C e 90°C para metais de transição do grupo 6 e preferencialmente entre 20°C e 60°C para metais de transição do grupo 10. Assim como a
30 temperatura, a pressão de oligomerização e o tempo de reação dependem

também do tipo e das condições de processos empregados e dos monômeros utilizados. A pressão absoluta varia na faixa entre 1 bar e 140 bar e o tempo de residência varia na faixa entre 1 e 240 minutos. Os monômeros utilizados na reação da presente invenção compreendem uma ou mais olefinas com número de átomos de carbono que varia na faixa entre 2 e 12 átomos.

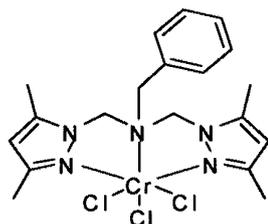
O sistema monofásico da presente invenção utiliza como solventes compostos apolares ou polares, sejam eles compostos líquidos ou gasosos. Como exemplos destes solventes encontram-se alcanos apolares, como hexano, heptano e ciclohexano ou polares como tolueno, clorobenzeno e diclorometano.

Os precursores catalíticos, empregados na presente invenção, que contém Cr são obtidos a partir da reação entre ligantes nitrogenados tridentados e um composto equivalente ao aduto $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$, cuja estrutura é apresentada na Fórmula 2, em um solvente, como por exemplo, uma solução de tetrahidrofurano (THF), sob atmosfera de argônio.

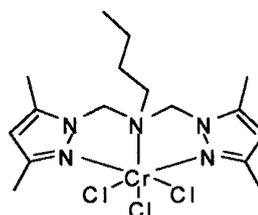


FÓRMULA 2

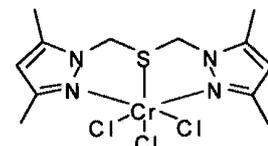
Após a reação dos ditos ligantes nitrogenados com a solução de tetrahidrofurano THF, evapora-se o solvente THF a vácuo e obtêm-se os catalisadores finais: $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ (Fórmula 3), $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$ (Fórmula 4) e $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ (Fórmula 5).



FÓRMULA 3



FÓRMULA 4



FÓRMULA 5

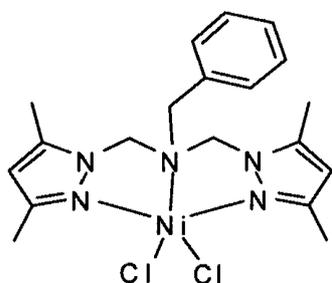
Já os precursores catalíticos, empregados na presente invenção, que contém Ni são obtidos a partir da reação entre ligantes nitrogenados tridentados e um composto equivalente ao aduto $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em um solvente, como por exemplo uma solução de tetrahidrofurano (THF), sob atmosfera de argônio.

Como exemplos de ligantes nitrogenados tridentados citam-se:

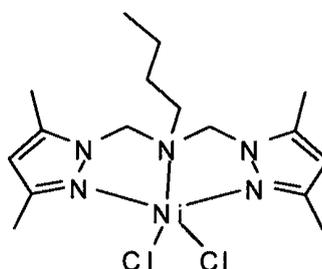
- bis[[(3,5-dimetila-1-pirazolil)metil]]benzilamina (DMPMNBz);
- bis[[(3,5-dimetila-1-pirazolil)metil]]butilamina (DMPMNBu);
- bis[[(3,5-dimetila-1-pirazolil)metil]]sulfeto (DMPMS);
- 10 - bis[[(3-fenila-1-pirazolil)metil]]sulfeto (FPMS).

Após a reação entre ditos ligantes nitrogenados e a solução de THF, evapora-se o solvente em vácuo e obtêm-se os catalisadores finais de fórmula geral:

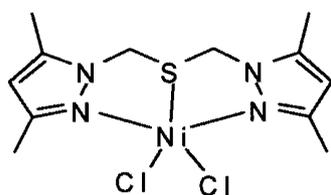
- $\text{Ni}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_2$ (Fórmula 6), $\text{Ni}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_2$ (Fórmula 7),
- 15 $\text{Ni}(\text{DMPMS})\text{Cl}_2$ (Fórmula 8) e $\text{Ni}(\text{FPMS})\text{Cl}_2$ (Fórmula 9).



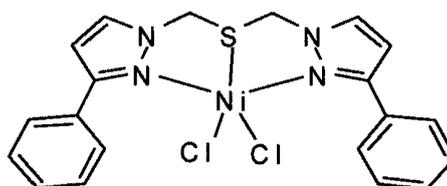
FÓRMULA 6



FÓRMULA 7



FÓRMULA 8



FÓRMULA 9

Adicionalmente, a presente invenção descreve sistemas catalíticos, os quais utilizam ditos catalisadores em presença de um co-catalisador em reações de oligomerização de olefinas. Ditos sistemas catalíticos apresentam

atividade catalítica e seletividade para a produção de alfa-olefinas superiores às observadas em sistemas equivalentes tradicionais.

Realizam-se as reações de oligomerização em uma única etapa, em um reator de aço, o qual é equipado com um agitador mecânico e entrada
5 que permite a injeção contínua de etileno. Controla-se a temperatura da reação por meio de um banho termostático. Após dita etapa, ocorre à separação dos produtos e sua posterior caracterização.

Na presente concretização, a técnica utilizada para caracterização dos produtos da reação de oligomerização de etileno foi a técnica da
10 cromatografia.

Após a caracterização dos produtos por meio da cromatografia observa-se um produto final composto por uma variedade de olefinas, as quais compreendem cadeias carbônicas na faixa de 4 até 12 átomos de carbono (C_4 até C_{12+}). Entretanto, há um predomínio quase exclusivo de
15 alfa-olefinas como produto da reação de oligomerização.

É necessário realizar algumas adequações nas condições operacionais do sistema de reação, como por exemplo, alteração na pressão de injeção de etileno, na temperatura do sistema de reação, na razão molar Al/M (M = metal de transição do grupo 6 ou 10) e na
20 concentração do solvente utilizado de modo a aumentar o rendimento dos produtos de maior valor agregado, ou seja, produtos com uma cadeia carbônica maior, como por exemplo, cadeias carbônicas na faixa de 6 a 10 átomos de carbono, e ainda, com um teor mais alto de alfa-olefinas.

A invenção será apresentada a seguir em maiores detalhes por meio dos exemplos, os quais não devem ser interpretados como limitativos do
25 escopo da invenção.

EXEMPLO 1:

Síntese dos ligantes

Prepararam-se os seguintes ligantes de acordo com a metodologia
30 conhecida na arte (procedimentos descritos nos documentos M.R.

Malachowski, M.G. Davidson *Inorg. Chim. Acta*, 162, (1989), 199 e R. Touzani, A. Ramdani, T. Ben Hadda, S. El Kadiri, O. Maury, H. Le Bozec, P.H. Dixneuf *Synth. Commun.*, 31, (2001), 1315):

- bis(((3,5-dimetila-1-pirazolil)metil)] benzilamina (DMPMNBz);
- 5 • bis(((3,5-dimetila-1-pirazolil)metil)]butilamina (DMPMNBu).

Prepararam-se dois ligantes da presente invenção em atmosfera inerte de argônio, de acordo com as etapas descritas a seguir:

(A) Ligante bis(((3,5-dimetila-1-pirazolil)metil)]sulfeto (DMPMS):

- 1) manter em refluxo por 3 horas uma solução aquosa de etanol 50% de
10 1-(2-clorometil)-3,5-dimetilpirazol (4,93 g, 34,1 mmol) e hidróxido de sódio (1,36 g, 34,1 mmol) com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5,13 g, 21,4 mmol);
- 2) resfriar até a temperatura ambiente;
- 3) evaporar a pressão reduzida;
- 4) adicionar água e extrair o produto com diclorometano;
- 15 5) secar com Na_2SO_4 anidro;
- 6) evaporar até obter-se um óleo incolor.

O rendimento foi de 38%.

(B) Ligante bis(((3-fenila-1-pirazolil)metil)]sulfeto (FPMS):

- 1) manter a 120°C durante 48 horas uma mistura de 3-fenilpirazol (6,34 g,
20 44 mmol) e paraformaldeído (1,32 g, 44 mmol) em um reator Fischer-Porter;
- 2) retirar o produto 1-(Hidroximetil)-3-fenilpirazol da parte superior da parede do reator Fischer-Porter (0,54 g, 7,0%);
- 3) adicionar uma solução de cloreto de tionila (0,45 mL, 6,2 mmol) em
25 CHCl_3 (15 mL) gota-a-gota em uma solução de 1-(hidroximetil)-3-fenilpirazol (0,54 g, 3,1 mmol) em CHCl_3 (25 mL) a 0°C e, em seguida, manter em refluxo por 4 horas, a 60°C a solução resultante;
- 4) evaporar o solvente e recristalizar em etanol com uma monocamada de
30 éter, obtendo-se o produto 1-(2-clorometil)-3,5-dimetilpirazol (cristais brancos) com 84% de rendimento;

5) manter em refluxo por 3 horas uma solução aquosa de etanol 50% de 1-(2-clorometil)-3,5-dimetilpirazol (4,93 g, 34,1 mmol) e hidróxido de sódio (1,36 g, 34,1 mmol) com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5,13 g, 21,4 mmol);

6) resfriar até a temperatura ambiente;

5 7) evaporar a pressão reduzida;

8) adicionar água e extrair o produto com diclorometano;

9) secar com Na_2SO_4 anidro;

10) evaporar até obter-se um óleo incolor.

O rendimento foi de 54%.

10 **EXEMPLO 2:**

Síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ (1)

Realizou-se a síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ de acordo com as etapas a seguir:

1) preparar uma solução com 0,243g de $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ (0,65 mmol) em THF;

2) adicionar uma solução com 0,231g de DMPMNBz (0,71 mmol) em THF;

3) agitar a mistura resultante em uma placa agitadora por 3 horas;

4) evaporar o solvente sob vácuo de modo a resultar na formação de um composto verde claro $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$.

20 A massa do composto verde claro $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ foi de 0,270 g e o rendimento da reação de síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ foi de 87%.

A massa de $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{CrCl}_3$ calculada foi de: C 47,37; H 5,23; N 14,54. Valor encontrado: C 47,10; H 5,02; N 14,17.

25 Foi realizada uma análise de HRMS-ESI $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, sendo a massa calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5^{35}\text{Cl}_2^{58}\text{Cr}$ igual a 445,08921 e o valor encontrado igual a 445,08805.

EXEMPLO 3:

Síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$ (2)

30 A síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$ foi realizada de acordo

com as etapas a seguir:

- 1) preparar uma solução com 0,299 g de $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ (0,80 mmol) em THF;
- 2) adicionar uma solução com 0,231 g de DMPMNBu (0,79 mmol) em THF;
- 5 3) agitar a mistura resultante em uma placa agitadora por cerca de 3 horas;
- 4) evaporar o solvente sob vácuo de modo a resultar na formação de um composto verde claro, $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$.

A massa do composto verde $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$ foi de 0,243 g e o rendimento da reação de síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ foi de
10 68%.

A massa de $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{CrCl}_3$ calculada foi de: C 42,92; H 6,08; N 15,64. Valor encontrado: C 42,21; H 5,66; N 15,01.

Foi realizada uma análise de HRMS-ESI $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, sendo a massa calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_5^{35}\text{Cl}_2^{58}\text{Cr}$ igual a 411.10486 e o valor encontrado
15 igual a 411.1050.

EXEMPLO 4:

Síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ (3)

A síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ foi realizada de acordo com as etapas a seguir:

- 20 1) preparar uma solução com 0,115 g de $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ (0,30 mmol) em THF;
- 2) adicionar uma solução com 0,085 g de DMPMS (0,34 mmol) em THF;
- 3) agitar a mistura resultante em uma placa agitadora por 3 horas;
- 4) evaporar o solvente sob vácuo de modo a resultar na formação de um composto verde claro, $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$.

A massa do composto verde $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ foi de 0,243g e o rendimento da reação de síntese do catalisador $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ foi de
25 68%.

A massa de $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{CrCl}_3\text{S}$ calculada foi de: C 35,26; H 4,44; N 13,71. Valor encontrado: C 35,11; H 4,21; N 13,99.

30 Foi realizada uma análise de HRMS-ESI $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ sendo a massa

calculada para $C_{12}H_{18}N_4^{35}Cl_2^{58}CrS$ igual a 406,97229 e o valor encontrado igual a 406,97115.

EXEMPLO 5:

Síntese do catalisador Ni(DMPMNBz)Cl₂ (4)

5 A síntese do catalisador Ni(DMPMNBz)Cl₂ foi realizada de acordo com as etapas a seguir:

- 1) preparar uma solução com 0,13 g de NiCl₂.6H₂O (0,55 mmol) em THF;
- 2) adicionar uma solução com 0,20 g de DMPMNBz (0,62 mmol) em 10 mL de THF;
- 10 3) agitar a mistura resultante em uma placa agitadora por 24 horas;
- 4) evaporar o solvente sob vácuo;
- 5) lavar com éter seco por 3 vezes, resultando na formação do composto verde Ni(DMPMNBz)Cl₂.

A massa do composto verde, Ni(DMPMNBz)Cl₂ foi de 0,20 g e o rendimento da reação de síntese do catalisador Ni(DMPMNBz)Cl₂ foi de 75%.

A massa de C₁₉H₂₅Cl₂N₅Ni·2H₂O calculada foi de: C, 46,66; H, 5,98; N, 14,32. Valor encontrado: C, 46,51; H, 5,90; N, 14,07.

Foi realizada uma análise de HRMS-ESI [M-Cl]⁺ sendo a massa calculada para C₁₉H₂₅N₅³⁵Cl⁵⁸Ni igual a 416,11520 e o valor encontrado igual a 416,1144.

EXEMPLO 6:

Síntese do catalisador Ni(DMPMNBu)Cl₂ (5)

25 A síntese do catalisador Ni(DMPMNBu)Cl₂ foi realizada de acordo com as etapas a seguir:

- 1) preparar uma solução com 0,08 g de NiCl₂.6H₂O (0,35 mmol) em THF;
- 2) adicionar uma solução com 0,11 g de DMPMNBu (0,38 mmol) em 10 mL de THF;
- 3) agitar a mistura resultante em uma placa agitadora por 24 horas;
- 30 4) evaporar o solvente sob vácuo;

5) lavar com éter seco por 3 vezes, resultando na formação do composto verde, Ni(DMPMNBu)Cl₂.

A massa do composto verde Ni(DMPMNBu)Cl₂ foi de 0,12 g e o rendimento da reação de síntese do catalisador Ni(DMPMNBu)Cl₂ foi de 5 91%.

A massa de C₁₆H₂₇Cl₂N₅Ni·2H₂O calculada foi de: C, 42,23; H, 6,87; N, 15,39. Valor encontrado: C, 42,04; H, 6,64; N, 14,97.

Foi realizada uma análise de HRMS-ESI [M-Cl]⁺, sendo a massa calculada para C₁₆H₂₇N₅³⁵Cl⁵⁸Ni igual a 382,13085 e o valor encontrado 10 igual a 382,1309.

EXEMPLO 7:

Síntese do catalisador Ni(DMPMS)Cl₂ (6)

A síntese do catalisador Ni(DMPMS)Cl₂ foi realizada de acordo com as etapas a seguir:

- 15 1) preparar uma solução com 0,05 g de NiCl₂·6H₂O (0,21 mmol) em THF;
- 2) adicionar uma solução com 0,05 g de DMPMS (0,22 mmol) em 10 mL de THF;
- 3) agitar a solução resultante em uma placa agitadora por cerca de 24 horas;
- 20 4) evaporar o solvente sob vácuo;
- 5) lavar com éter seco por 3 vezes, resultando na formação do composto verde Ni(DMPMS)Cl₂.

A massa do composto verde Ni(DMPMS)Cl₂ foi de 0,14 g e o rendimento da reação de síntese do catalisador Ni(DMPMS)Cl₂ foi de 25 65%.

A massa de C₁₂H₁₈Cl₂N₄NiS·2H₂O calculada foi de: C, 34,65; H, 5,33; N, 13,47. Valor encontrado: C, 34,51; H, 5,12; N, 13,22.

Foi realizada uma análise de HRMS-ESI [M-Cl]⁺ sendo a massa calculada para C₁₂H₁₈N₄³⁵Cl⁵⁸NiS igual a 343,02942 e o valor encontrado 30 igual a 343,0291.

EXEMPLO 8:**Síntese do catalisador Ni(DFPMS)Cl₂ (7)**

A síntese do catalisador Ni(DFPMS)Cl₂ foi realizada de acordo com as etapas a seguir:

- 5 1) preparar uma solução com 0,06 g de NiCl₂.6H₂O (0,25 mmol) em THF;
- 2) adicionar uma solução com 0,09 g de DFPMS (0,25 mmol) em 10 mL de THF;
- 3) agitar a mistura resultante em uma placa agitadora por 24 horas;
- 4) evaporar o solvente sob vácuo;
- 10 5) lavar com éter seco por 3 vezes, resultando na formação do composto verde Ni(DFPMS)Cl₂.

A massa do composto verde Ni(DFPMS)Cl₂, foi de 0,08 g e o rendimento da reação de síntese do catalisador Ni(DFPMS)Cl₂ foi de 70%.

- 15 A massa de C₂₀H₁₈Cl₂N₄NiS·2H₂O calculada foi de: C, 46,91; H, 4,33; N, 10,94. Valor encontrado: C, 46,72; H, 4,21; N, 10,72.

Foi realizada uma análise de HRMS-ESI [M-Cl]⁺ sendo a massa calculada para C₂₀H₁₈N₄³⁵Cl⁵⁸NiS igual a 439,02942 e o valor encontrado igual a 439,0296.

EXEMPLO 9:**20 Reação de oligomerização com catalisadores de cromo**

Realizou-se a produção de alfa-olefinas em um ambiente úmido estéril, por meio de uma autoclave, sob uma temperatura de 80°C e pressão atmosférica de 20 atm e utilizando-se um processo que compreende as seguintes etapas:

- 25 1) injeta-se 40 mL de uma solução no reator sob atmosfera de argônio (na presente concretização, a solução introduzida no reator compreende uma primeira solução, uma solução de tolueno e uma segunda solução que serve como co-catalisador, como por exemplo, uma solução de metilaluminoxano, MAO, com uma razão molar Al/Cr igual a 300,
- 30 mol/mol);

- 2) satura-se o sistema de reação de oligomerização com etileno;
- 3) inicia-se a reação de oligomerização por meio da adição ao sistema de reação de 30 μmol do precursor catalítico diluído em tolueno $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$;
- 5 4) interrompe-se a reação de oligomerização por meio de despressurização e resfriamento do sistema.

Inicialmente, injeta-se a solução de etileno ao sistema de reação continuamente, de modo que a pressão de etileno permaneça constante. Decorridos aproximadamente 15 min de desenvolvimento da reação de oligomerização interrompe-se a reação pela despressurização e resfriamento do sistema até -20°C . Em seguida adiciona-se ao dito sistema uma quantidade de ciclohexano. Dita solução de ciclohexano serve como um padrão interno para a reação e a quantidade adicionada deve respeitar as proporções da mistura. Após a adição da solução de ciclohexano, o produto da reação de oligomerização é analisado por meio da técnica de cromatografia gasosa.

O produto das reações de oligomerização com o precursor $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ obtido conforme descrito no Exemplo 2, é uma mistura de olefinas, em sua maioria alfa-olefinas, as quais possuem um número de carbonos par, preferencialmente, olefinas com 4 a 12 átomos de carbono.

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 1.

EXEMPLO 10:

Reação de oligomerização com catalisadores de cromo

A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 9 exceto pela temperatura, que se manteve em 100°C . O produto das reações de oligomerização com o precursor $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ é uma mistura de olefinas, em sua maioria alfa-olefinas, as quais possuem um número de carbonos par, preferencialmente, olefinas com cerca de 4 a 12 átomos de carbono.

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 1.

EXEMPLO 11:

Reação de oligomerização com catalisadores de cromo

5 Saturou-se o sistema de reação de oligomerização com o precursor catalítico $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$, obtido conforme descrito no Exemplo 3, com uma solução de etileno e iniciou-se a reação de oligomerização pela adição ao sistema de reação de 30 μmol do precursor catalítico $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$ diluído em tolueno.

10 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 9 exceto pelo tipo de precursor catalítico.

 O produto das reações de oligomerização com o precursor $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$ é uma mistura de olefinas, em sua maioria alfa-olefinas, as quais possuem um número de carbonos par, preferencialmente, olefinas com 4 a 12 átomos de carbono.

15 As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 1.

EXEMPLO 12:

Reação de oligomerização com catalisadores de cromo

20 Saturou-se o sistema de reação de oligomerização com o precursor catalítico $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$, obtido conforme descrito no Exemplo 4, com uma solução de etileno e iniciou-se a reação de oligomerização pela adição ao sistema de reação de 30 μmol do precursor catalítico $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ diluído em tolueno.

25 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 9 exceto pelo tipo de precursor catalítico.

 O produto das reações de oligomerização com o precursor $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ é uma mistura de olefinas, em sua maioria alfa-olefinas, as quais possuem um número de carbonos par, preferencialmente, olefinas com 4 a 12 átomos de carbono.

30

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 1.

EXEMPLO 13:

Reação de oligomerização com catalisadores de cromo

5 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 12 exceto pela quantidade do precursor catalítico, que foi de 10 μmol .

O produto das reações de oligomerização com o precursor $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ é uma mistura de olefinas, em sua maioria alfa-olefinas, as quais possuem um número de carbonos par, preferencialmente, olefinas com 4 a 12 átomos de carbono.

10 As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 1.

EXEMPLO 14:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

15 Realizou-se a produção de alfa-olefinas em um ambiente úmido estéril, por meio de uma autoclave, sob uma temperatura na faixa entre 30°C e 60°C, pressão atmosférica de 20 atm e utilizando-se um processo que compreende as seguintes etapas:

20 1) injeta-se 40 mL de uma solução no reator sob atmosfera de argônio (na presente concretização, a solução introduzida no reator compreende uma primeira solução, uma solução de tolueno e uma segunda solução que serve como co-catalisador, como por exemplo, uma solução de metilaluminoxano, MAO, com uma razão molar Al/Cr igual a 250, mol/mol);

25 2) satura-se o sistema de reação de oligomerização com etileno;

3) inicia-se a reação de oligomerização por meio da adição ao sistema de reação de 10 μmol do precursor catalítico diluído em tolueno $\text{Ni}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_2$;

30 4) interrompe-se a reação de oligomerização por meio de despressurização e resfriamento do sistema.

Inicialmente, injeta-se a solução de etileno ao sistema de reação continuamente, de modo que a pressão de etileno permaneça constante. Decorridos aproximadamente 20 min de desenvolvimento da reação de oligomerização interrompe-se a reação pela despressurização e resfriamento do sistema até -20°C . Em seguida adiciona-se ao dito sistema uma quantidade de ciclohexano. Dita solução de ciclohexano serve como um padrão interno para a reação e a quantidade adicionada deve respeitar as proporções da mistura. Após a adição da solução de ciclohexano, o produto da reação de oligomerização é analisado por meio da técnica de cromatografia gasosa.

O produto das reações de oligomerização com o precursor $\text{Ni}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_2$ obtido conforme descrito no Exemplo 5, é uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada como hexeno-1.

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 15:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 14 exceto pela temperatura que foi de 60°C .

O produto das reações de oligomerização com o precursor $\text{Ni}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_2$ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada como hexeno-1.

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 16:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 14 exceto pelo tipo de precursor catalítico.

O produto das reações de oligomerização com o precursor Ni(DMPMNBu)Cl₂ obtido conforme descrito no Exemplo 6 é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada como hexeno-1.

5 As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 17:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

Saturou-se o sistema de reação de oligomerização com o precursor catalítico Ni(DMPMS)Cl₂, obtido conforme descrito no Exemplo 7, com
10 uma solução de etileno e iniciou-se a reação de oligomerização pela adição ao sistema de reação de 10 μmol do precursor catalítico Ni(DMPMS)Cl₂ diluído em tolueno.

A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 14
15 exceto pelo tipo de precursor catalítico.

O produto das reações de oligomerização com o precursor Ni(DMPMS)Cl₂ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1.

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se
20 encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 18:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

Saturou-se o sistema de reação de oligomerização com o precursor catalítico Ni(DFPMS)Cl₂, obtido conforme descrito no Exemplo 8, com uma
25 solução de etileno e iniciou-se a reação de oligomerização pela adição ao sistema de reação de 10 μmol do precursor catalítico Ni(DFPMS)Cl₂ diluído em tolueno.

A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 14 exceto pelo tipo de precursor catalítico.

30 O produto das reações de oligomerização com o precursor

Ni(DFPMS)Cl₂ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada como hexeno-1.

5 As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 19:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

10 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 14 exceto pelo tipo de co-catalisador. Em lugar do MAO utilizou-se cloreto de dietilalumínio (DEAC) (Al/Ni = 250).

O produto das reações de oligomerização com o precursor Ni(DMPMNBz)Cl₂ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1.

15 As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 20:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

20 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 16 exceto pelo tipo de co-catalisador. Utilizou-se cloreto de dietilalumínio (DEAC) (Al/Ni = 250).

O produto das reações de oligomerização com o precursor Ni(DMPMNBu)Cl₂ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada como hexeno-1.

25 As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 21:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

30 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 17 exceto pelo tipo de co-catalisador. Utilizou-se cloreto de dietilalumínio

(DEAC) (Al/Ni = 250).

O produto das reações de oligomerização com o precursor Ni(DMPMS)Cl₂ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada
5 como hexeno-1.

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 22:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

10 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 21 exceto pela razão molar (Al/Ni = 50).

O produto das reações de oligomerização com o precursor Ni(DMPMS)Cl₂ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada
15 como hexeno-1.

As características dos oligômeros assim obtidos nas reações se encontram na Tabela 2.

EXEMPLO 23:

Reação de oligomerização com catalisadores de níquel

20 A reação de oligomerização foi análoga à descrita no Exemplo 18 exceto pelo tipo de co-catalisador. Utilizou-se cloreto de dietilalumínio (DEAC) (Al/Ni = 250).

Os produtos das reações de oligomerização com o precursor Ni(DFPMS)Cl₂ é caracterizado por uma mistura de butenos, em sua
25 maioria composta por buteno-1, e uma pequena fração caracterizada como hexeno-1.

As características dos oligômeros assim obtido na reação se encontram na Tabela 2.

Deve-se considerar a invenção aqui descrita como uma das
30 concretizações possíveis, assim como os aspectos abordados.

Evidentemente, a invenção não está limitada a essas concretizações e aqueles com habilidade na técnica perceberão que qualquer característica particular nela introduzida deve ser entendida apenas como algo para facilitar a compreensão, não podendo ser realizada sem se afastar do
5 conceito inventivo descrito.

O resultado da reação de oligomerização empregando o catalisador de Cr(III) contendo o ligante Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil] benzilamina (DMPMNBz) (Exemplo 9) mostra que este sistema catalítico apresenta alta seletividade na produção de hexeno-1 (α - C₆ = 39,34 %) e octeno-1
10 (α - C₈ = 23,54 %).

A seletividade deste sistema continua elevada mesmo realizando a reação em temperatura mais alta (Exemplo 10, 100°C), onde observa-se a produção de hexeno-1 (α - C₆ = 29,59 %) e octeno-1 (α - C₈ = 19,98 %).

A substituição do grupo benzila (Bz) pelo grupo n-butila (Bu)
15 (Exemplo 11) mostra que o catalisador de Cr(III) continua apresentando alta seletividade na produção de hexeno-1 (α - C₆ = 24,54 %) e octeno-1 (α - C₈ = 14,69 %). Estes resultados indicam que a formação de sistemas ciclo-a-cinco conduz à formação de catalisadores mais seletivos para hexeno-1 e octeno-1.

20 A reação de oligomerização utilizando Cr(DMPMS)Cl₃ (Exemplo12) mostra que este catalisador apresenta uma alta frequência de rotação, na ordem de 26.326 h⁻¹, com alta seletividade para alfa-olefinas (> 91,0 %).

Estudos relacionados à influência da concentração de catalisador no reator mostraram que a diminuição da concentração de catalisador de
25 30 μ mol para 10 μ mol (Exemplo 13) proporcionou um aumento da "FR" de 26.326 h⁻¹ para 45.741 h⁻¹, sugerindo que o emprego de uma menor quantidade de catalisador determina a formação de uma maior quantidade de espécies cataliticamente ativas.

Os catalisadores de Ni(II), sob ativação com MAO, são ativos na
30 dimerização do etileno. Obtiveram-se frequências de rotação moderadas

(FRs), entre 3.900 e 18.900 h⁻¹ (Exemplos 14, 16 e 18).

O sistema catalítico que contém um ligante com ponte de enxofre e metilas com substituintes nas posições 3 e 5 dos anéis dos pirazóis, apresentou uma “FR” alta, de 104.500 h⁻¹ (Exemplo 17).

5 O desempenho catalítico para dimerização de etileno é substancialmente influenciado pelo tipo de ligante. Assim, o catalisador que contém *N*-benzila (Exemplo 14) como substituinte é 3 vezes mais ativo do que o catalisador que contém *N*-butila (Exemplo 16). Entretanto, no último caso, a seletividade para buteno-1 foi melhor, chegando a 93,7 %
10 com mínima produção de butenos-2 e hexeno.

Também, a presença de grupos mais volumosos como a fenila (comparados com grupos metilas) ligados aos grupos pirazolil determina um grande decréscimo na atividade catalítica para os sistemas (NSN)Ni(II) (comparar Exemplos 17 e 18).

15 Além disso, sistemas com catalisadores contendo ligantes bis(pirazolil) com pontes sulfuradas (Exemplo 17, FR = 104.500 h⁻¹), como do ligante NiCl₂{bis[2-((3,5-dimetila-1-pirazolil)metil)]sulfeto} que apresentou uma atividade quase 2 vezes mais alta do que a atividade do ligante NiCl₂{bis[2-((3,5-dimetila-1-pirazolil)etil)]sulfeto} (FR = 57.200 h⁻¹, Ajellal,
20 N.; Kuhn, M.C.A.; Boff, A.D.G.; Hoerner, M.; Thomas, C.M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O.L.; *Organometallics*, 2006, 25, 1213), mostram que a formação de um sistema ciclo-a-cinco confere ao catalisador uma maior estabilidade. Adicionalmente, não se observou significativo impacto sobre a seletividade para buteno-1, que permaneceu em torno de 70% - 73%.

25 Para todos os complexos de níquel ativados com MAO, a seletividade para butenos é alta, especialmente para buteno-1, alcançando 81,1% - 93,7 % do total de olefinas formadas nas reações de oligomerização sob estas condições.

30 Quantidades maiores de buteno-2 (cerca de 26%) são produzidas com o catalisador de Ni(II) contendo ponte sulfurada (Exemplo 17). Em

todos os casos, produziram-se quantidades mínimas de hexenos e não se detectou polímero.

TABELA 1							
Resultado das análises de cromatografia gasosa: distribuição de produtos das reações de oligomerização com catalisadores de Cr (III)							
EXEMPLO	%C₄ ($\alpha - C_4$)	%C₆ ($\alpha - C_6$)	%C₈ ($\alpha - C_8$)	%C₁₀ ($\alpha - C_{10}$)	%C₁₂₊	Oligômero (mg)	FR ^(c) (h ⁻¹)
EXEMPLO 9	7,90 (51,19)	42,20 (93,24)	33,07 (71,19)	6,09 (89,61)	10,7	342	1.527
EXEMPLO 10 ^(a)	15,58 (50,14)	32,67 (90,59)	32,01 (62,42)	10,18 (9,57)	9,57	324	1.547
EXEMPLO 11	14,74 (87,6)	26,17 (93,8)	16,33 (90,0)	12,41 (92,6)	30,35	1.117	4.967
EXEMPLO 12	16,79 (90,47)	18,80 (93,74)	19,24 (87,26)	14,89 (88,68)	30,28	4.966	26.326
EXEMPLO 13 ^(b)	11,19 (91,97)	14,23 (95,78)	18,57 (83,07)	15,51 (96,35)	40,50	3.298	45.741

Condições de reação: 80°C, 20 bar, 50 mL de tolueno, 30 μ mol Cr, Al/Cr = 300 (MAO).

5 (a) 100°C, 20 bar, 50 mL de tolueno, 30 μ mol Cr, Al/Cr = 300 (MAO).

(b) 80°C, 20 bar, 50 mL de tolueno, 10 μ mol Cr, Al/Cr = 300 (MAO).

(c) Mol de etileno convertido (mol of Cr)⁻¹ h⁻¹, determinado por CGL quantitativa, C_n, quantidade de olefinas com átomos de carbono nos oligômeros; $\alpha - C_n$, quantidade de alquenos terminais na fração C_n ;

10 determinado por CGL quantitativa.

TABELA 2

Resultado das análises de cromatografia gasosa: C₄ total e distribuição de isômeros das reações de oligomerização com catalisadores de Ni (II)

Catalisador	Co-catalisador	% C ₄ total	% α-C ₄	% C ₄ (cis)	% C ₄ (trans)	% α-C ₆	Oligômero (mg)	FR ^(c) (h ⁻¹)
EXEMPLO 14	MAO	96,3	84,4	8,5	6,5	3,7	1054	11.300
EXEMPLO 15 ^(a)	MAO	95,3	82,3	14,4	2,5	4,7	172	1.700
EXEMPLO 16	MAO	100	93,7	5,1	1,3	-	371	3.900
EXEMPLO 17	MAO	97,8	71,9	16,9	9,0	2,2	9761	104.500
EXEMPLO 18	MAO	98,0	81,8	11,7	6,1	1,9	1782	18.900
EXEMPLO 19	DEAC	100	81,3	10,6	8,1	-	6470	69.800
EXEMPLO 20	DEAC	98,4	72,0	15,0	11,5	1,6	8389	89.600
EXEMPLO 21	DEAC	98,2	72,5	14,7	11,0	1,7	8499	91.000
EXEMPLO 22 ^(b)	DEAC	98,3	76,3	12,9	9,1	1,7	7380	79.000
EXEMPLO 23	DEAC	98,0	77,6	12,8	9,1	1,9	3192	33.900

Condições de reação: 30°C, 20 bar, 40 mL de tolueno, 10 μmol Cr, Al/Ni = 250.

(a) 60°C, 20 bar, 40 mL de tolueno, 10 μmol Cr, Al/Ni = 250 (MAO).

(b) 30°C, 20 bar, 40 mL de tolueno, 10 μmol Cr, Al/Ni = 50 (MAO).

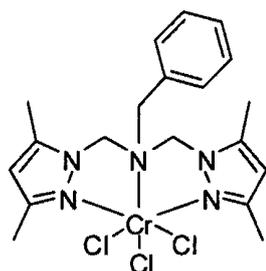
- 5 (c) Mol de etileno convertido (mol de Ni)⁻¹ h⁻¹, determinado por CGL quantitativa, C_n, quantidade de olefinas com átomos de carbono nos oligômeros; α-C_n, quantidade de alquenos terminais na fração C_n ; determinado por CGL quantitativa.

REIVINDICAÇÕES

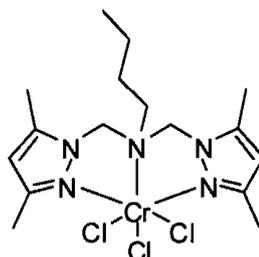
- 1- **CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO**, que compreendem precursores catalíticos à base de metal de transição dos grupos 6 e 10 da Tabela Periódica de elementos químicos e que são obtidos à partir de ligantes nitrogenados polidentados, caracterizados por ditos precursores serem compostos de coordenação polidentados e possuírem a fórmula geral LMX_n , onde “M” representa um metal, “X” representa um ânion, “n” representa o número de ânions “X” presentes em cada molécula, o qual varia entre 1 e 3, e “L” é um ligante nitrogenado polidentado representado pela fórmula $E[(CH_2)(Pz)]_2R^4$, na qual “E” representa um anel heterocíclico de piridina, um anel de imidazol ou um elemento que se seleciona entre oxigênio, nitrogênio e enxofre, “Pz” representa um grupamento o qual compreende um anel pirazolil com um átomo de nitrogênio como heteroátomo, radicais R^1 , R^2 e R^3 , localizados respectivamente nas posições 3, 4 e 5 do anel pirazolil, que se selecionam entre átomos de hidrogênio e radicais hidrocarbilas com número de átomos de carbono igual ou superior a 1, e finalmente R^4 representa um átomo de hidrogênio ou um radical selecionado dentre os radicais hidrocarbíl alifático C_4-C_{20} , um hidrocarbíl alifático C_1-C_{20} substituído com pelo menos um radical aromático C_6-C_{14} , um hidrocarbíl aromático C_6-C_{20} não substituído e um hidrocarbíl aromático C_6-C_{20} substituído com pelo menos um radical alquil C_1-C_{10} .
- 2- **CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por ditos dois grupamentos “Pz” na fórmula $E[(CH_2)(Pz)]_2R^4$ serem iguais ou diferentes entre si, sendo pelo menos uma das posições 3, 4 e 5 do anel pirazolil preenchida por um radical hidrocarbíl.
- 3- **CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

por dito radical R^1 localizado na posição 3 do anel pirazolil ser selecionado entre n-butila, iso-butila, tert-butila, iso-pentila, neo-pentila, fenila, benzila, cumenila e mesitila.

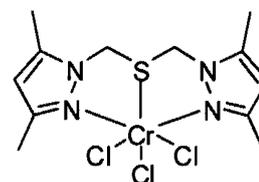
- 4- CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditos ânions "X" serem selecionados entre cloreto, brometo, fluoreto e alquil.
- 5- CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito metal de transição "M" ser selecionado entre os elementos dos grupos 6 e 10 da Tabela Periódica, entre os metais cromo, molibdênio, tungstênio e paládio e apresentar estado de oxidação entre +2 e +6.
- 6- CATALISADORES DE CROMO PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditos catalisadores, de fórmula geral LMX_3 , serem obtidos por meio de reação entre ligantes nitrogenados tridentados e o aduto $Cr(THF)_3Cl_3$ ou composto equivalente, em presença de um solvente.
- 7- CATALISADORES DE NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditos catalisadores, de fórmula geral LMX_2 , serem obtidos por meio de reação entre ligantes nitrogenados tridentados e o aduto $Ni(dimetoxietano)Cl_2$ ou composto equivalente ou um sal de níquel, de fórmula geral NiX_2 , em presença de um solvente, onde "X" é selecionado entre halogeneto, acetato, acetilcetonato e nitrato.
- 8- CATALISADORES DE CROMO PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditos catalisadores serem obtidos a partir de precursores $Cr(DMPMNBz)Cl_3$ (Fórmula 3), $Cr(DMPMNBu)Cl_3$ (Fórmula 4) e $Cr(DMPMS)Cl_3$ (Fórmula 5), possuindo as seguintes fórmulas estruturais:



FÓRMULA 3

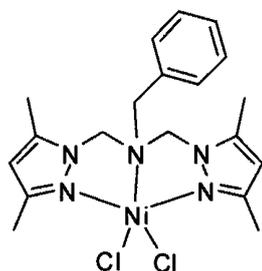


FÓRMULA 4

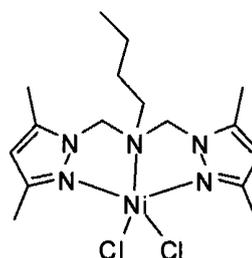


FÓRMULA 5

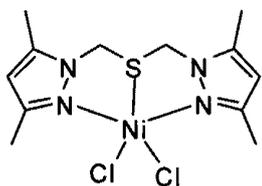
9- CATALISADORES DE NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditos catalisadores serem obtidos à partir de precursores Ni(DMPMNBz)Cl₂ (Fórmula 6), Ni(DMPMNBu)Cl₂ (Fórmula 7), Ni(DMPMS)Cl₂ (Fórmula 8) e Ni(DFPMS)Cl₂ (Fórmula 9) possuindo as seguintes fórmulas estruturais:



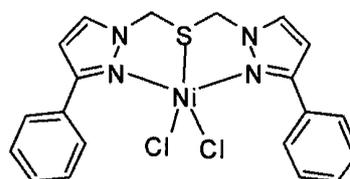
FÓRMULA 6



FÓRMULA 7



FÓRMULA 8

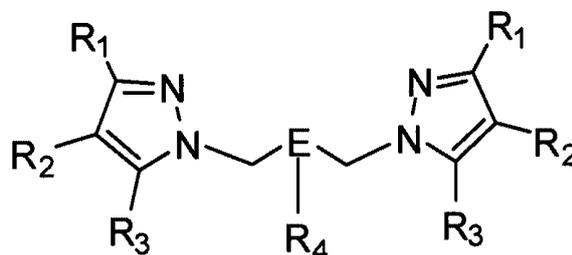


FÓRMULA 9

10- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS, a partir de reações de oligomerização de uma ou mais olefinas, particularmente a partir de etileno, catalisadas por compostos de coordenação polidentados, os quais compreendem compostos à base de metal de

transição do grupo 6 da Tabela Periódica, particularmente o metal cromo (III), e compostos à base de metal de transição do grupo 10, particularmente o metal níquel (II), em temperatura que varia na faixa entre 70°C e 90°C para metais de transição do grupo 6 e preferencialmente entre 20°C e 60°C para metais de transição do grupo 10, pressão absoluta que varia na faixa entre 1 bar e 140 bar e tempo de residência que varia na faixa entre 1 e 240 minutos, caracterizado por utilizar um sistema catalítico que compreende:

- (a) um catalisador obtido pela reação entre um precursor contendo um grupamento ligante tridentado e um sal de metal de transição selecionado dos grupos 6 e 10 da Tabela Periódica;
- (b) um co-catalisador do tipo alquilalumínio, hidrocarbitaluminoxano ou borano derivado do $B(C_6F_5)_3$, puros ou combinados entre si, e por compreender as seguintes etapas:
- 1) preparar um catalisador de fórmula LMX_n , onde: "M" representa um metal de transição selecionado dos grupos 6 e 10 da Tabela Periódica; "X" representa um ânion; "n" representa o número de ânions "X" presentes em cada molécula, o qual varia entre 1 e 3; "L" é um ligante representado pela fórmula $E[(CH_2)(Pz)]_2$ R_4 e pela estrutura:



na qual "E" representa um átomo de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou um anel heterocíclico (piridina, imidazol), R_4 representa um átomo de hidrogênio ou um radical selecionado dentre os radicais hidrocarbíl alifático C_4-C_{20} , hidrocarbíl alifático C_1-C_{20} substituído com pelo menos um radical aromático C_6-C_{14} , hidrocarbíl aromático

5 aromático C₆-C₂₀ não substituído ou hidrocarbil aromático C₆-C₂₀ substituído com pelo menos um radical alquil C₁-C₁₀, e "Pz" representa um grupamento o qual compreende um anel pirazolil com um átomo de nitrogênio como heteroátomo e radicais R¹, R² e R³, localizados respectivamente nas posições 3, 4 e 5 do anel pirazolil, que se selecionam entre átomos de hidrogênio e radicais hidrocarbilas com número de átomos de carbono igual ou superior a 1;

10 2) preparar uma mistura reacional contendo dito catalisador, um solvente e uma olefina;

3) prover condições para esta mistura reacional reagir em solução de modo a se obter uma série de alfa-olefinas;

15 4) separar as alfas-olefinas obtidas como produto final, composto por uma mistura de olefinas de cadeias carbônicas na faixa de 4 até 12 átomos de carbono.

11- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a razão molar entre o boro, do co-catalisador do tipo borano, e os metais "M" do grupo 6, do catalisador, ser igual a 1:1.

20 **12- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a razão molar entre o alumínio, do co-catalisador do tipo organoalumínio, e o metal "M" dos grupos 6 e 10, do catalisador, se situar entre 1:1 e 1:10.000, preferencialmente entre 1:50 e 1:5.000 e mais preferencialmente entre 1:200 e 1:2.000.

25 **13- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por dito co-catalisador do tipo organoalumínio ser um hidrocarbilaruminoxanos selecionado dentre os alquilaluminoxanos, os arilaluminoxanos e os alquilarilaluminoxanos, com grupos alquil C₁-C₄.

30 **14- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com as

reivindicações 10 e 13, caracterizado por dito co-catalisador do tipo organoalumínio ser uma mistura contendo pelo menos dois compostos dos tipos alquilalumínio ou hidrocarbílaluminoxano.

5 **15- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por se utilizar os precursores catalíticos, entre eles $\text{Cr}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_3$ (Fórmula 3), $\text{Cr}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_3$ (Fórmula 4), $\text{Cr}(\text{DMPMS})\text{Cl}_3$ (Fórmula 5), $\text{Ni}(\text{DMPMNBz})\text{Cl}_2$ (Fórmula 6), $\text{Ni}(\text{DMPMNBu})\text{Cl}_2$ (Fórmula 7), $\text{Ni}(\text{DMPMS})\text{Cl}_2$ (Fórmula 8) e $\text{Ni}(\text{DFPMS})\text{Cl}_2$ (Fórmula 9) tanto em fase líquida quanto em fase gasosa.

10 **16- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com as reivindicações 10 e 15, caracterizado por ditos catalisadores participarem das reações, tanto solubilizados no meio reacional, quanto dispersos em líquido iônico organoaluminato ou em suspensão, suportados em um suporte de sílica, de cloreto de magnésio ou de alumina.

15 **17- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com as reivindicações 10 e 15, caracterizado por os monômeros utilizados na reação compreendem uma ou mais olefinas de 2 a 12 átomos de carbono.

20 **18- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por a fração de olefina presente em maior quantidade na reação conter eteno ou propeno.

19- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por a reação realizada em sistema monofásico utilizar como solvente um composto apolar ou polar, líquidos ou gasosos.

25 **20- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS**, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o solvente apolar ser selecionado entre hexano, heptano ou ciclohexano, e o solvente polar ser selecionado
30 entre o tolueno, clorobenzeno ou diclorometano.

RESUMO**CATALISADORES DE CROMO E NÍQUEL PARA REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ALFA-OLEFINAS USANDO TAIS CATALISADORES**

5 A presente invenção refere-se à síntese de precursores catalíticos e ao uso dos ditos precursores catalíticos em reações de oligomerização de etileno para a produção seletiva de alfa-olefinas. Mais especificamente, refere-se à preparação e uso de compostos de coordenação que contêm ligantes polidentados, os quais compreendem compostos à base de metal

10 de transição dos grupos 6 e 10, em particular os metais cromo (III) e níquel (II). Ditos precursores catalíticos apresentam uma elevada atividade catalítica e uma alta seletividade para a produção de alfa-olefinas.