

Halana Kristine da Cas, Osvaldo L. Casagrande Jr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IQ, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil, 91540-160

E-mail : halana_kris@hotmail.com

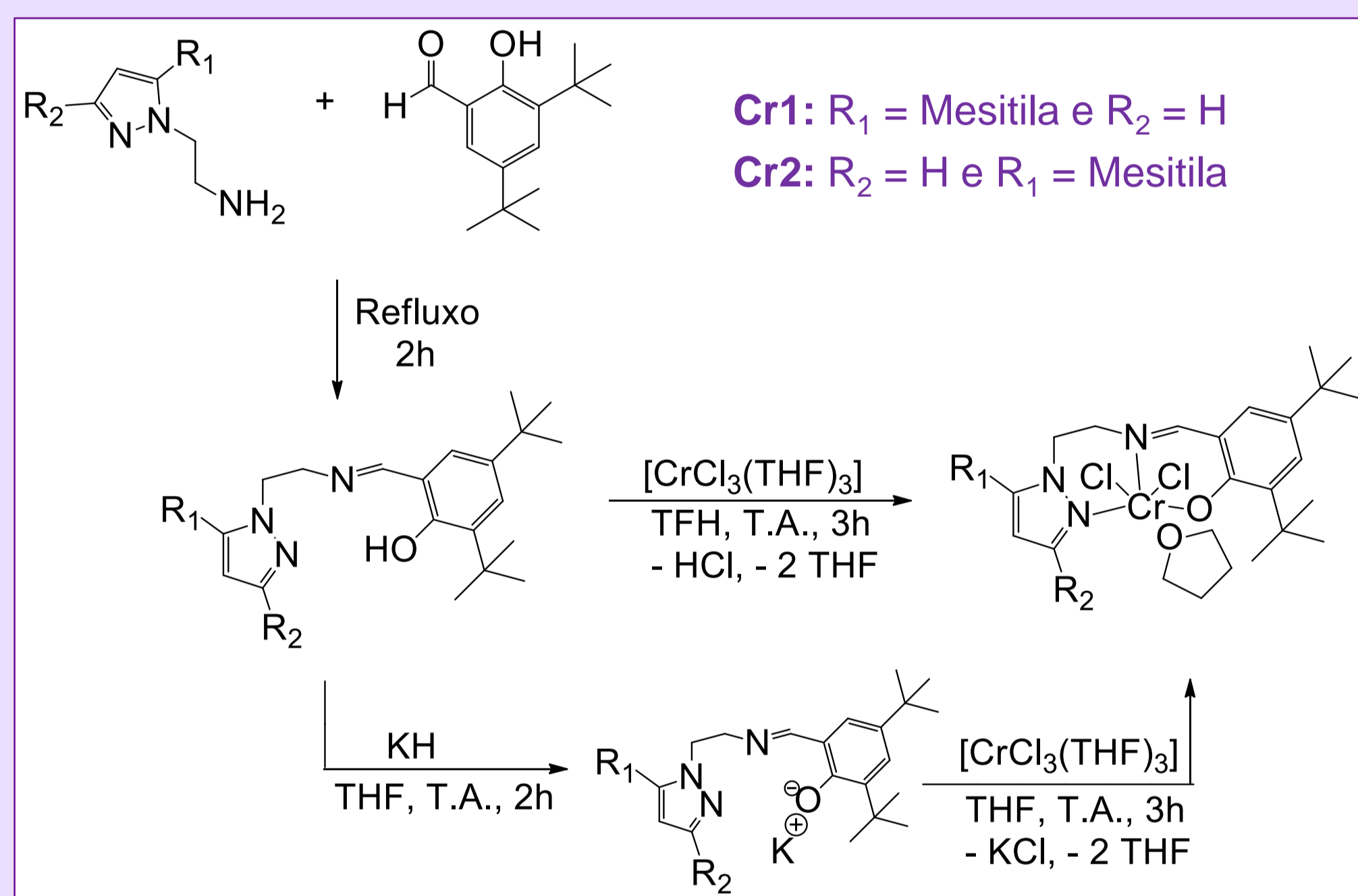
Introdução

As α -olefinas lineares são produtos de grande interesse para a indústria petroquímica, pois são utilizadas como intermediários de reação na obtenção de uma vasta gama de produtos, entre eles polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (C_4 - C_{10}), plastificantes (C_6 - C_{10}), lubrificantes (C_8 - C_{10}), aditivos de óleo lubrificante (C_{12} - C_{18}) e surfactantes (C_{12} - C_{20}).¹ Sendo assim, diferentes classes de pré-catalisadores aplicados a oligomerização seletiva do etileno têm sido reportados na literatura, entre eles, aqueles contendo Cromo tem recebido especial atenção considerando principalmente sua habilidade em tri- e tetramerizar o etileno produzindo seletivamente 1-hexeno e 1-octeno.²

Este trabalho reporta a síntese, caracterização de precursores catalíticos de Cr(III) contendo ligantes tridentados do tipo fenolato-imina-pirazol e avaliação de seu comportamento catalítico na oligomerização do etileno.

Parte Experimental

Síntese dos pré-ligantes e Precursores Catalíticos de Cr(III):



Esquema 1: Síntese dos pré-ligantes e dos precursores catalíticos, sendo esta realizada através de duas rotas sintéticas diferentes.

Reações de Oligomerização:

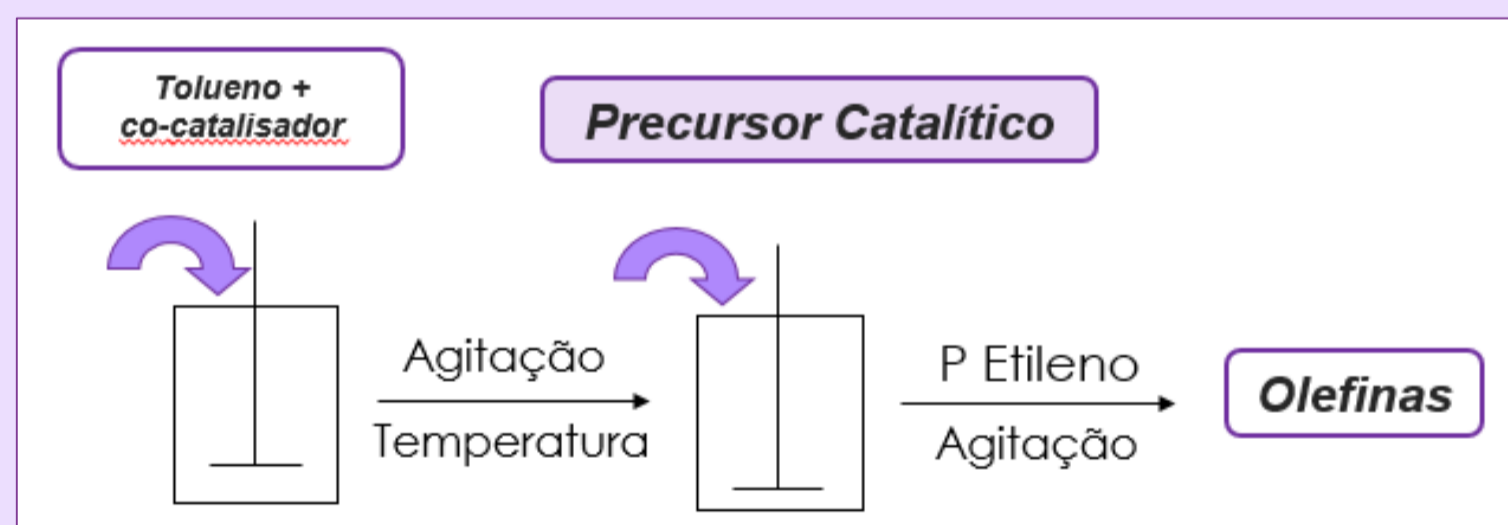


Figura 1: Reações de oligomerização do etileno.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Pré-ligantes e Precursores Catalíticos:

Os pré-ligantes sintetizados foram caracterizados por análise elemental (CHN), espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C e difração de raios-X de monocristais (**L1**).

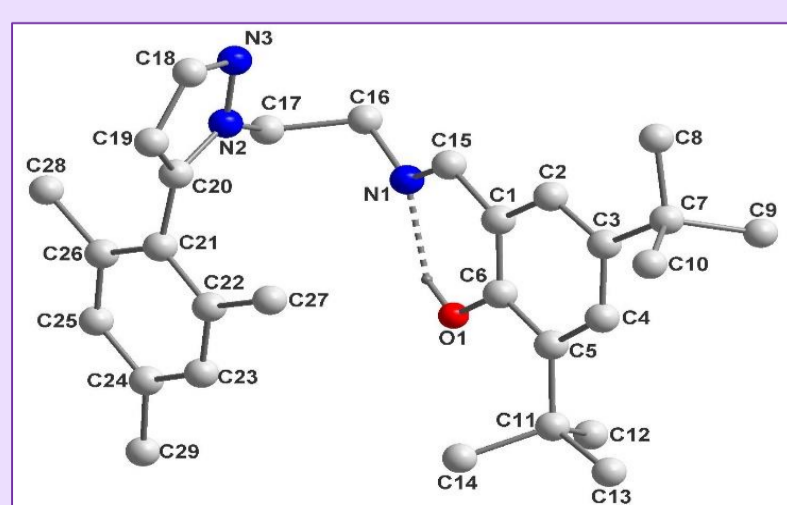


Figura 2: Estrutura cristalina e molecular no estado sólido do pré-ligante **L1**.

Os precursores catalíticos de Cr(III) foram caracterizados por CHN (**Cr2**) e espectroscopia na região do infravermelho (**Cr1**), onde é possível observar o deslocamento da banda referente a ligação C=N de 1627 para 1613 cm^{-1} , sugerindo a coordenação do átomo de nitrogênio ao centro metálico.

Reações de Oligomerização

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno.^a

Entrada	Comp.	[Al]/[Cr]	T (°C)	Tempo (min.)	FR ^b ($10^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	Distribuição de Oligômeros (% massa) ^c					Olig. (g)	PE (g)	Total produto (g)
						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 ^d	300	80	15	16,8	19,0 (87,3)	24,6 (94,9)	19,7 (94,8)	14,6 (92,3)	22,1 (76,6)	1,19 (82,6)	0,25 (17,4)	1,44
2	Cr1D ^e	300	80	15	14,5	20,5 (81,1)	20,9 (92,4)	18,2 (92,4)	14,1 (91,8)	26,3 (79,1)	1,02 (85,7)	0,17 (14,3)	1,19
3	Cr2 ^d	300	80	15	12,2	17,1 (84,2)	19,7 (91,3)	17,7 (91,3)	14,8 (90,9)	30,7 (74,4)	0,85 (73,9)	0,30 (26,1)	1,15
4	Cr2D ^e	300	80	15	10,9	17,5 (81,4)	18,9 (90,9)	17,2 (90,3)	13,9 (89,6)	32,5 (70,4)	0,76 (78,4)	0,21 (21,6)	0,97
5	Cr1D ^e	500	80	15	36,7	17,2 (85,9)	19,5 (95,5)	17,8 (94,6)	14,4 (95,1)	31,1 (79,4)	2,57 (92,1)	0,22 (7,9)	2,79
6	Cr1D ^e	1000	80	15	71,5	16,4 (88,9)	18,7 (96,3)	17,8 (95,4)	14,7 (94,0)	32,4 (76,3)	5,00 (95,6)	0,23 (4,4)	5,23
7	Cr1D ^e	1500	80	15	72,9	13,9 (96,2)	17,5 (96,8)	17,5 (96,1)	14,9 (95,4)	36,2 (76,5)	5,11 (99,4)	0,03 (0,6)	5,14
8	Cr1D ^e	500	30	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Cr1D ^e	500	100	15	32,9	19,7 (83,3)	18,6 (93,8)	17,6 (92,8)	14,2 (92,2)	29,9 (71,4)	1,35 (98,3)	0,02 (1,7)	2,35
10	Cr1D ^e	500	120	15	19,2	19,7 (79,2)	18,6 (90,9)	17,6 (89,5)	14,2 (88,9)	29,9 (68,6)	1,35 (98,5)	0,02 (1,5)	1,37
11	Cr1D ^e	500	80	5	35,5	19,9 (73,7)	18,9 (89,6)	17,3 (90,0)	13,7 (91,1)	30,2 (70,0)	0,83 (97,6)	0,02 (2,4)	0,85
12	Cr1D ^e	500	80	30	21,3	15,0 (89,8)	18,1 (97,6)	17,7 (96,6)	14,9 (95,3)	34,3 (77,4)	2,98 (89,2)	0,44 (10,8)	3,34

^aCondições Reacionais: tolueno = 40 mL, [Cr] = $10,0 \pm 0,5 \mu\text{mol}$, P(etileno) = 20 bar. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido/(mol de Cr)·h, determinado quantitativamente por CG. ^c C_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. ^dReações utilizando complexos sintetizados a partir da rota "A". ^eReações utilizando complexos sintetizados a partir da rota "B".

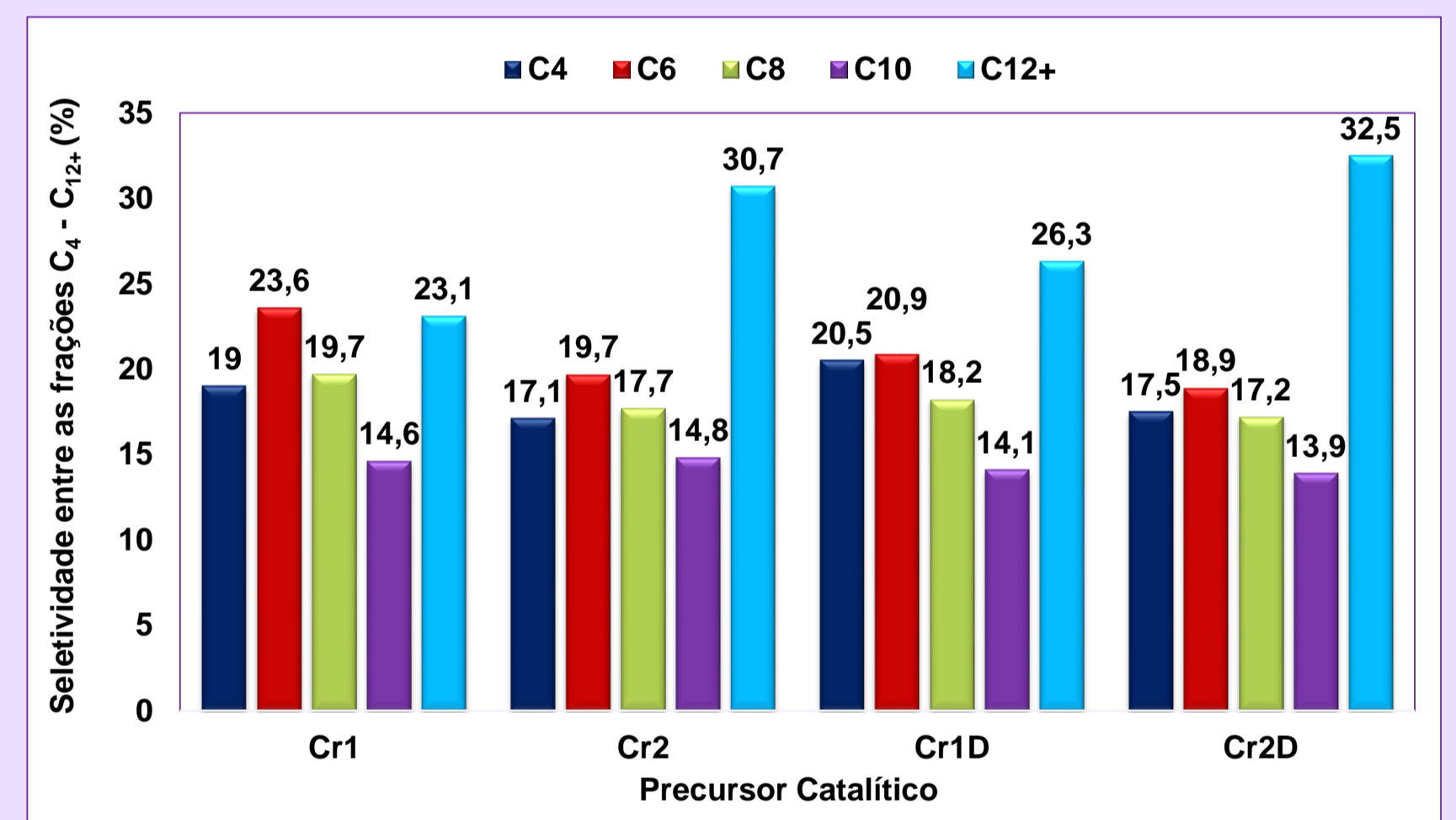


Figura 3: Seletividade para as frações $C_4 - C_{12+}$ de acordo com o precursor catalítico empregado na oligomerização do etileno sob condições padrão (entradas 1 a 4).

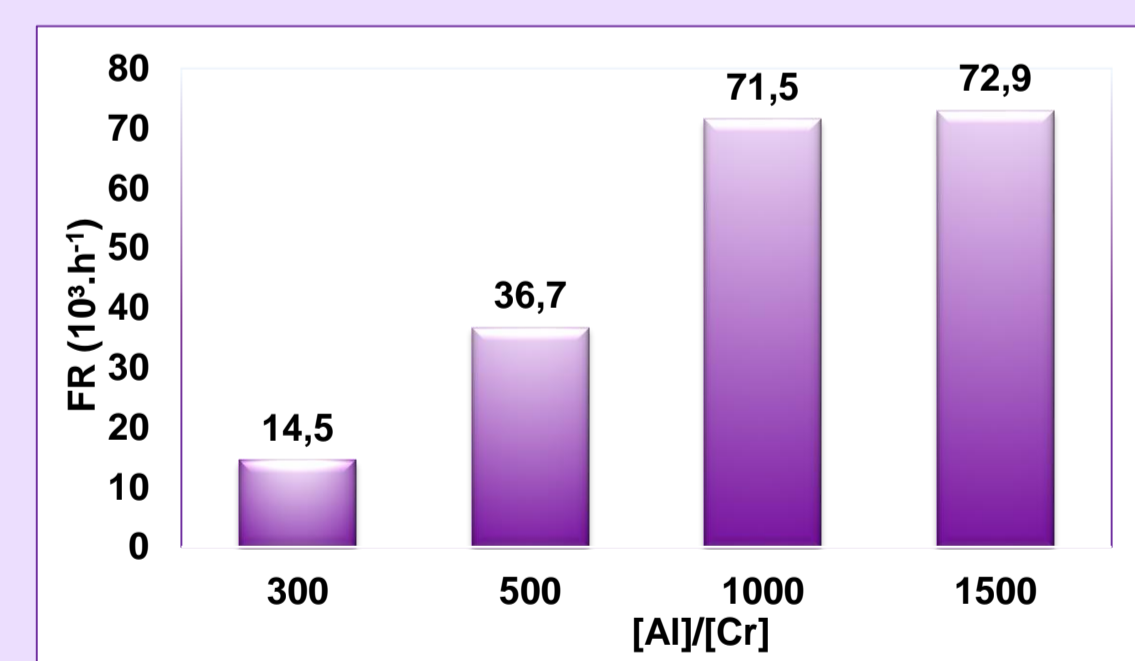


Figura 4: Variação da frequência de rotação de acordo com a razão mola [Al]/[Cr] empregada (entradas 2, 5 - 7).

Conclusão

Foram sintetizados e caracterizados dois novos precursores catalíticos através de duas rotas diferentes e em bons rendimentos (58 a 66%). Quando associados com MAO, estes precursores catalíticos se mostraram ativos na oligomerização do etileno, apresentando seletividades superiores a 70% para a porção α nas frações $C_4 - C_{10}$, mas sem apresentar alta seletividade para uma fração específica de carbonos.

Referências

- TANG, S.; LIU, Z.; YAN, X.; LI, N.; CHENG, R.; HE, X.; LIU, B. Kinetic studies on the pyrrole-Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system. *Applied Catalysis A: General*. v. 481, p. 39-48, 2014.
- AGAPIE, T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations. *Coordination Chemical Reviews*. v. 255, p. 861-880, 2011

Agradecimentos