

OLIGOMERIZAÇÃO DE PROPENO POR COMPLEXO TRIDENTADO

DE COBALTO

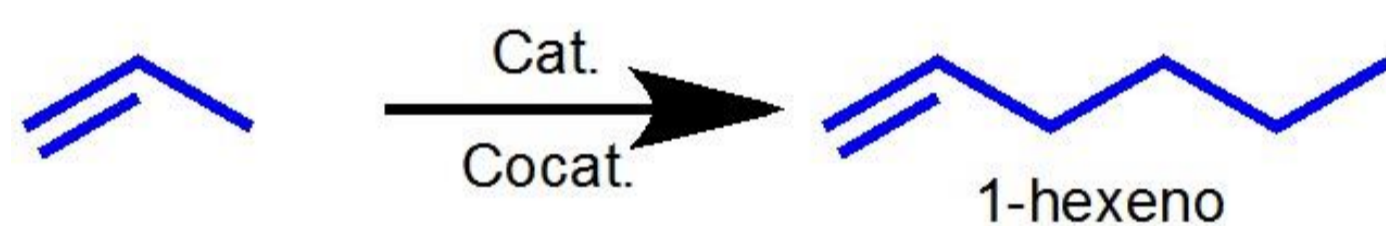
Anna Paula Rodrigues Ehlert, Michèle Oberson de Souza

Laboratório de Reatividade e Catálise - Instituto de Química – UFRGS

Introdução

As reações de oligomerização de olefinas leves são de interesse industrial, pois os oligômeros obtidos são intermediários empregados na síntese de aditivos para gasolina, polímeros, detergentes, entre outros. As α -olefinas lineares, em particular o hexeno-1 (trímero de eteno ou dímero de propeno), são de especial interesse devido à sua maior reatividade e por serem co-monômeros em processos de produção de polímeros especiais. O propeno, sendo uma molécula assimétrica possibilita a formação de uma larga gama de isômeros. Encontrar um sistema catalítico seletivo para a obtenção de α -olefinas lineares terminais, como o hexeno-1, a partir do propeno se torna um desafio maior.

Estudou-se a reação de oligomerização do propeno catalisada por complexos de cobalto tridentados baseando-se nos resultados obtidos no caso da dimerização do eteno.

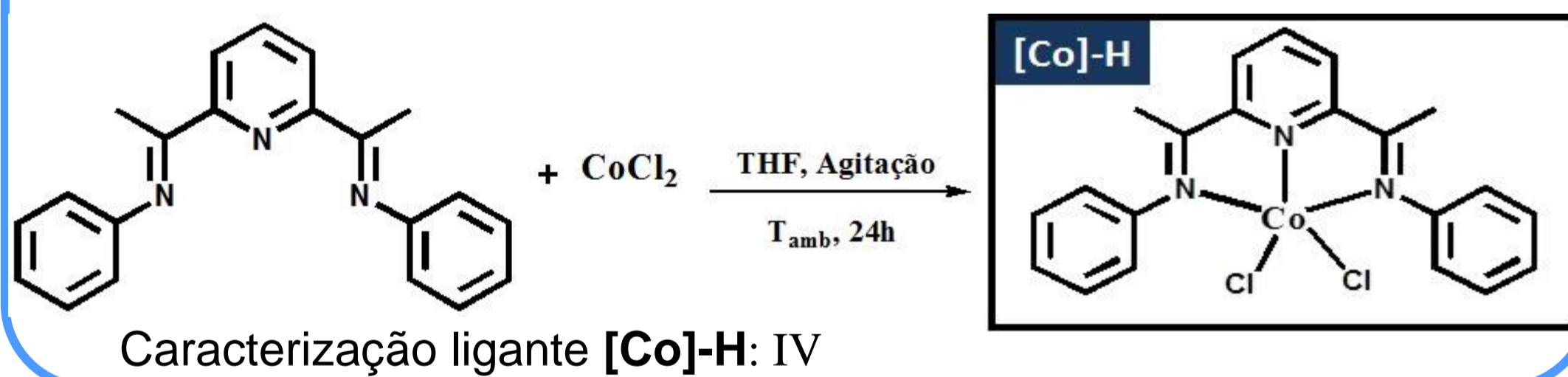


Oligomerização de propeno

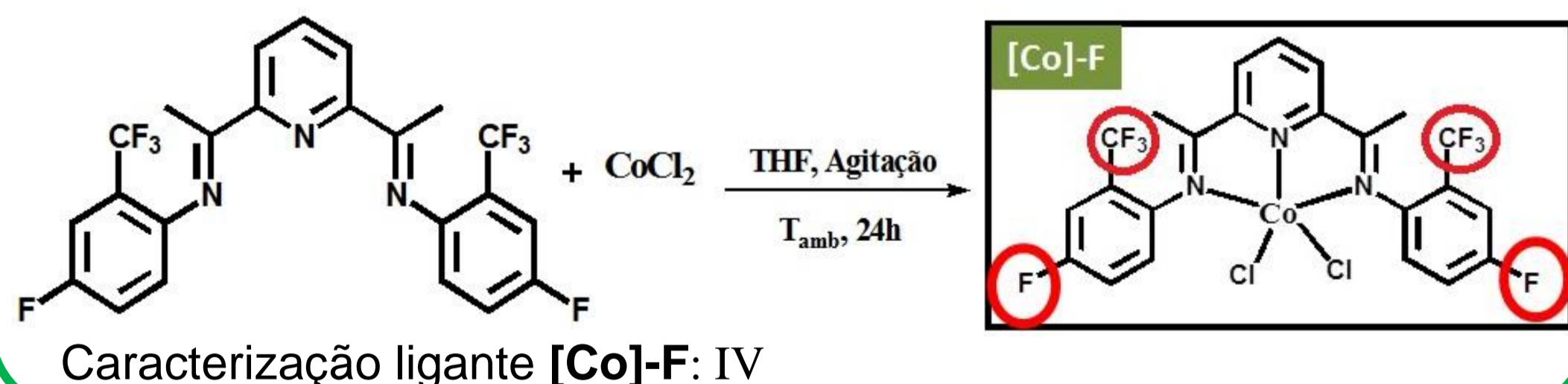
Metodologia

Empregou-se dois complexos precursores catalíticos, sintetizados da seguinte forma:

Síntese complexo [Co]-H



Síntese complexo [Co]-F



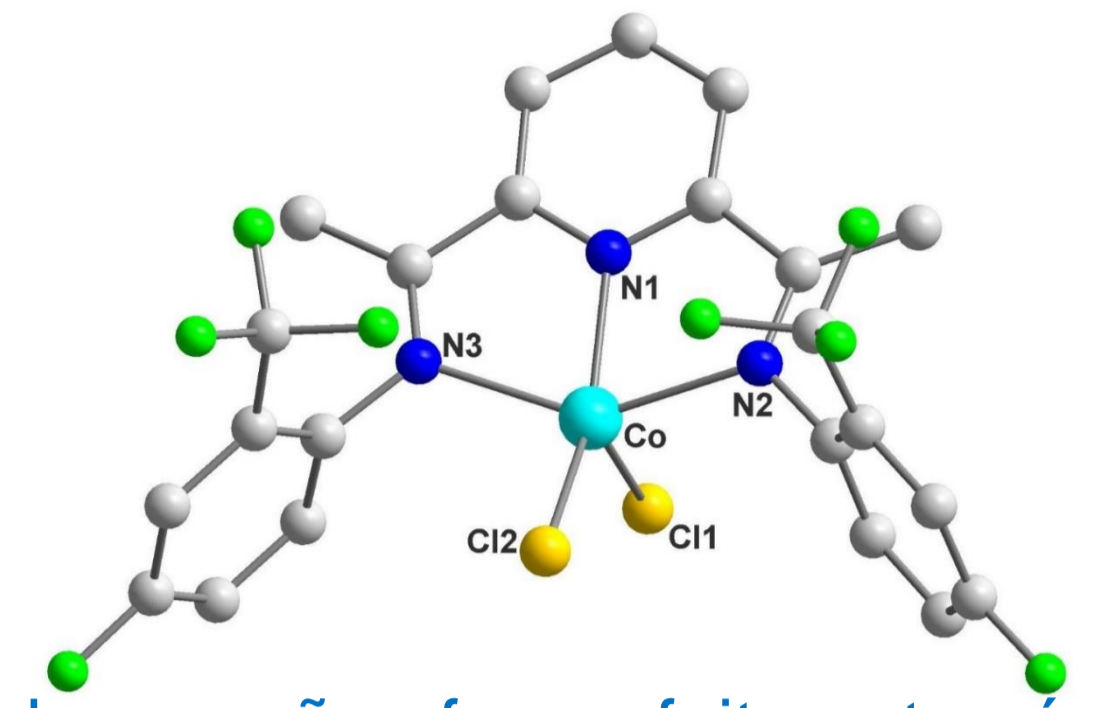
A estrutura cristalográfica foi determinada a partir da obtenção de cristais, sendo a do [Co]-F inédita.

Os parâmetros reacionais analisados foram a temperatura, sendo 10, 30 e 50°C, e a relação [Al]/[Co], sendo 100, 300 e 600. Todas as reações foram realizadas em um reator PARR de aço inoxidável de 450mL, utilizando MAO como co-catalisador, 20 μ mol de catalisador e utilizando o tolueno como solvente. A duração das reações foi 30 minutos e todas foram ministradas sob uma pressão de 6 atm de propeno.

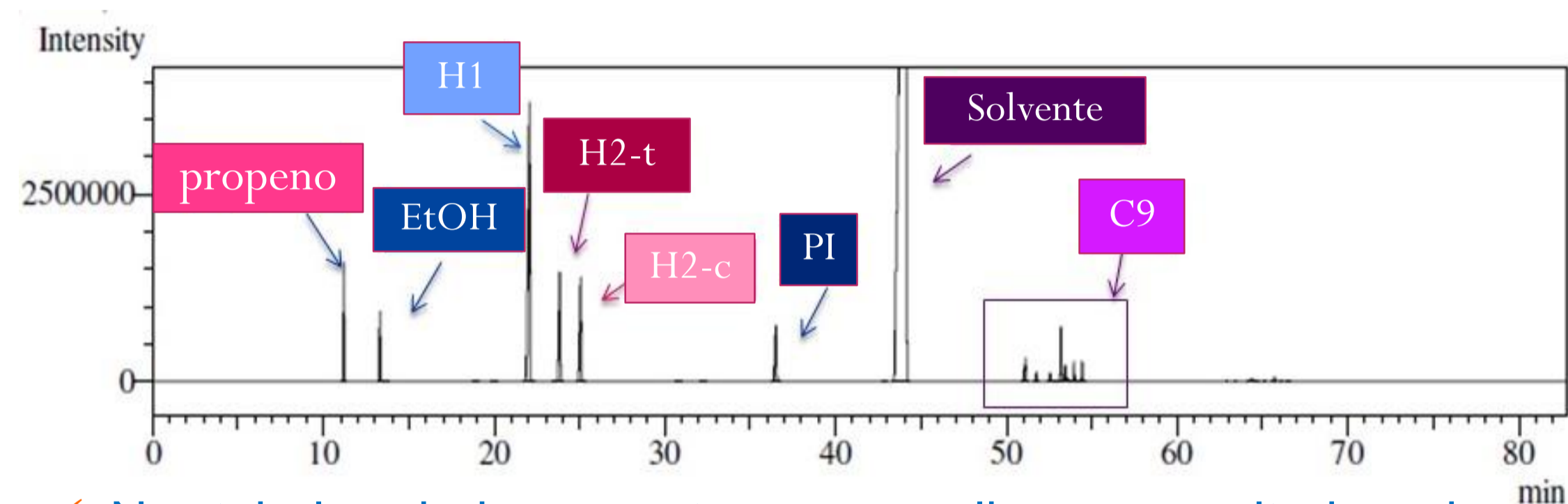
Resultados

- ✓ Estrutura inédita do complexo [Co]-F:

[Co]-F



- ✓ A análise dos produtos das reações foram feitas através de cromatografia gasosa empregando o método de co-injeção, e uso de padrão interno, abaixo um cromatograma típico.



- ✓ Na tabela abaixo constam os melhores resultados das propriedades catalíticas dos precursores [Co]-H e [Co]-F.

Precursor catalítico	[Al/Co]	T (°C)	FR (h ⁻¹)	C ₆ (%)	C ₉ (%)	n-H (%)	H1 (%)
[Co]-H	100	10	135	100	0	100	20
[Co]-H	100	30	47	100	0	100	30
[Co]-F	300	10	47300	90	10	100	60
[Co]-F	300	30	2600	93	7	100	70

[Co]-F Di & Trimerização
[Co]-F 100% n-H
T ↑ Atividade ↓
Melhor seletividade em H-1 = 70%

[Co]-H Dimerização
[Co]-H 100% n-H
T ↑ Atividade ↓
Melhor seletividade em H-1 = 30%

Atividade: Frequência de rotação (FR)
$$FR (h^{-1}) = \frac{\text{mol de propeno consumido}}{\text{mol de Cobalto} \times \text{hora}}$$

Seletividade em Hexenos lineares
$$H_n (\%) = \frac{H_1 + H_2T + H_2C + H_3 \times 100}{\Sigma C_6}$$

Conclusão

- Os sistemas catalíticos são desativados com o aumento da temperatura e também são sensíveis à relação [Al]/[Co], sendo os melhores resultados obtidos quando esta relação é igual a 300.
- Os precursores catalíticos de cobalto com ligantes tridentados apresentam grande potencial para a oligomerização do propeno. Os resultados evidenciam o efeito benéfico das funções fluoradas nos ligantes, uma vez que o precursor [Co]-F apresenta alta atividade catalítica (47.300 h⁻¹) e alta seletividade em hexeno-1 (59%, podendo chegar a 70%, dependendo da atividade).

Agradecimentos