

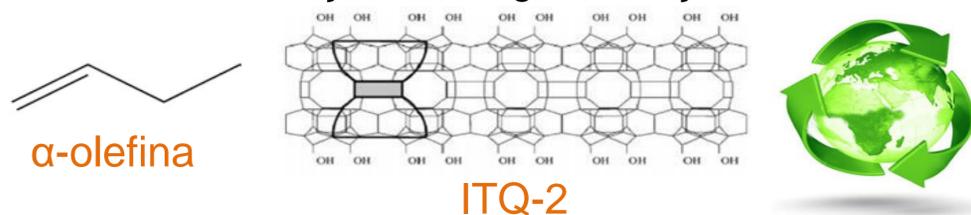
Complexos heterogeneizados de níquel e cobalto com ligante β -diimina: Aplicação em reações catalíticas de oligomerização de eteno

Bruna Pes Nicola, Prof. Dr. Katia Bernardo Gusmão

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Laboratório de Reatividade e Catálise, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

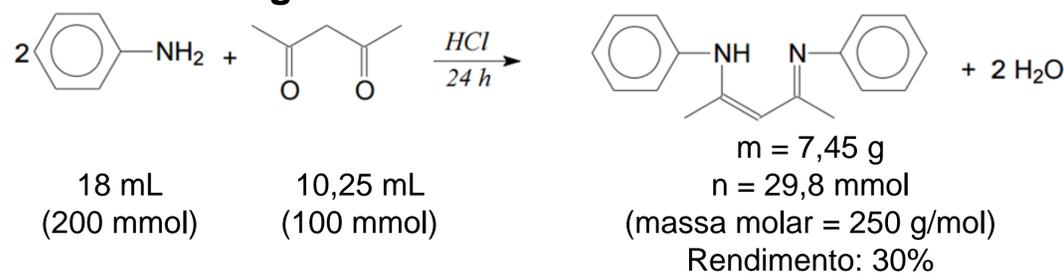
Introdução

- Desenvolvimento de materiais e métodos para reações catalíticas de oligomerização de olefinas para obtenção de alfa-olefinas;
- Sistemas que são mais eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e economicamente mais viáveis.
- Ancoramento de complexos homogêneos em suportes inorgânicos:
 - ✓ Diminui o uso de solventes orgânicos, aumenta a eficiência catalítica e facilita a separação do catalisador do meio reacional → Reutilização
 - ✓ Diminui os custos e gera menos impactos ambientais;
- Proposta:
 - ✓ Imobilizar complexos β -diimina utilizando níquel e cobalto na zeólita deslaminada ITQ-2 e sílica comercial;
 - ✓ Fazer um comparativo desses diferentes materiais e metais frente a reações de oligomerização de eteno.

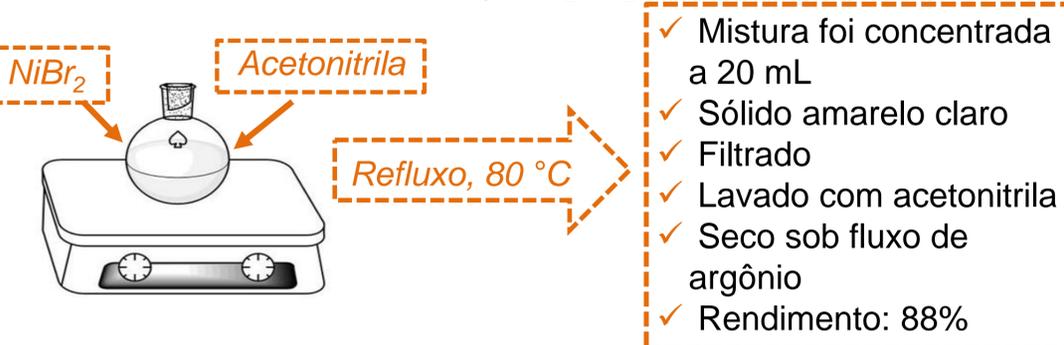


Metodologia

Síntese do ligante

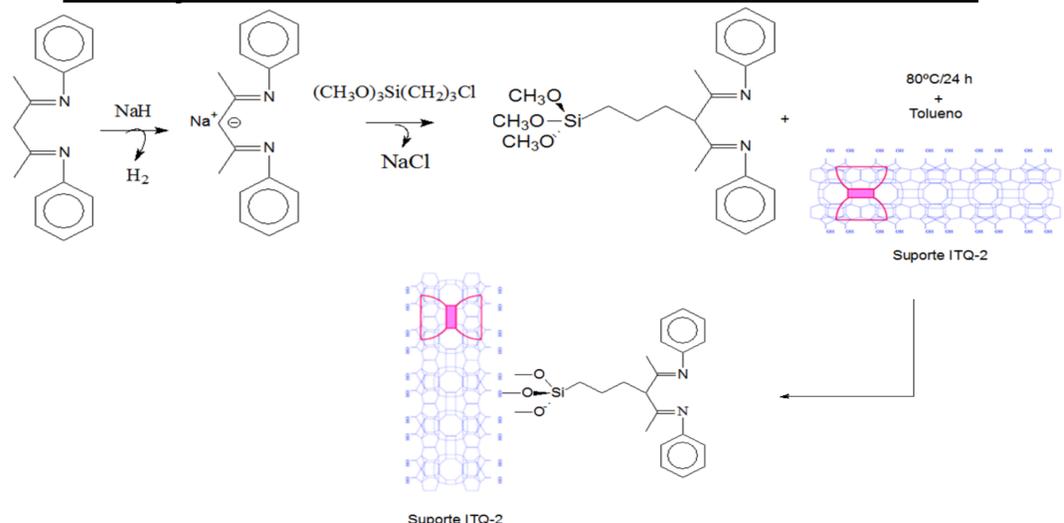


Síntese do aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$



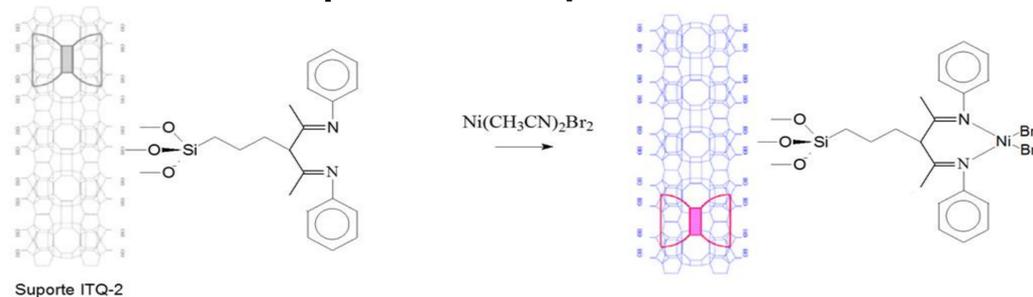
Heterogeneização do Ligante

- Obtenção do Silano e ancoramento na zeólita ITQ-2:



Metodologia (continuação)

Síntese do Complexo ITQ-2- β -diimina-Ni



Realização dos Testes Catalíticos



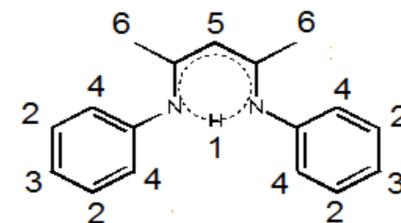
- ✓ 15 μmol de níquel
- ✓ 5 bar de eteno
- ✓ Solvente: Tolueno
- ✓ Solução de $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (EASC) (10% em tolueno)
- ✓ 10°C
- ✓ 30 minutos

Resultados

Caracterização do Ligante

Tabela 1: Dados do espectro de RMN ^1H do ligante sintetizado.

	Atribuições	δ (ppm)	δ (ppm)*
1	s, 1H, N-H	12,62	12,72
2	t, 4H, m-ArH	7,20	7,30
3	t, 2H, p-ArH	6,97	7,06
4	d, 4H, o-ArH	6,88	6,97
5	s, 1H, β -CH	4,80	4,89
6	s, 6H, α -CH ₃	1,92	2,02



Caracterização do Ligante Heterogeneizado

- RMN ^{29}Si

- Q² - $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (-87,74 ppm)
- Q³ - $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$ (-99,36 ppm)
- Q⁴ - $(\text{SiO})_4\text{Si}$ (-103,48 ppm)
- T² - C-Si(OSi)₂(OH) (-56,61 ppm)

- Área BET: 70,5800 m²/g

- Análise Elemental CHN

Tabela 2: Resultado da análise elemental de CHN

%C	%H	%N
7,925	1,27	0,61

Resultados dos Testes Catalíticos

Tabela 3: Resultados das reações de oligomerização

	Al/Ni	F.R. (h ⁻¹)	S _{C₄} (%)	S _{1-buteno} (%)	S _{C₆} (%)	S _{C₈} (%)	S _{C₁₀₊} (%)
1	300	2.284	70	97	6	8	16
2	300	2.638	40	97	5	48	9
3	300	4.504	11	94	8	70	11
4	100	28.971	0	-	2	91	7

Conclusões

A partir da Tabela 3, conclui-se que, nas reações com razão Al/Ni igual à 300 não obteve-se reprodutibilidade. Porém, nota-se que, quanto mais ativa foi a reação nesta condição, menor foi a seletividade em C₄ e maior foi a seletividade em C₈. Quando diminuimos a razão Al/Ni para 100, observou-se um aumento significativo na atividade, zerando a seletividade em C₄ e aumentando expressivamente a seletividade em C₈.