

OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO CATALISADA POR NOVO COMPLEXO α -DIIMINA DE NÍQUEL

Luane Andressa Tochetto¹, Cristiano Favero¹, Aline Aquino¹, Katia Bernardo- Gusmão¹

¹ *Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Reatividade e Catálise*
luanetochetto@gmail.com.br

RESUMO

Devido à ampla demanda industrial por oligômeros e pelo fato de metais de transição produzirem oligômeros e polímeros com características diferenciadas, um novo complexo α -diimina de níquel, contendo o ligante bromo-acetonafteno-o-naftiltoluidina, foi sintetizado e testado em reações catalíticas. Quando foi empregado EASC (sesquicloreto de etilalumínio) como co-catalisador o complexo provou ser ativo e seletivo para a formação de α -olefinas leves. Porém, quando MAO (metilaluminoxano) foi empregado como co-catalisador foi observada a produção majoritária de polímero.

Palavras-chave: oligômeros, polímeros, α -diimina, níquel.

1. INTRODUÇÃO

A produção de oligômeros a partir de olefinas leves, catalisada a partir de metais de transição (Ti, Ni e Co), tem se tornado um procedimento muito bem visto e estudado pela indústria química e petroquímica. Isso é devido aos diversos campos de aplicação na indústria, desde a produção de plásticos e detergentes até lubrificantes.

Atualmente as α -olefinas são produzidas a partir da oligomerização de olefinas leves [ROSSETTO, 2011; BAHULEYAN, 2008]. Os catalisadores a base de níquel apresentam alta atividade e seletividade, podendo assim, produzir

polímeros e oligômeros com características diferenciadas. Sendo este motivo de estudos aprofundados nos últimos anos, principalmente na área de polimerização [ANDREI, 2015; TUSKAEV, 2016]. Além dessas vantagens, esses catalisadores podem oligomerizar olefinas as quais podem ser incorporadas a outros polímeros na forma de co-monômeros.

Neste trabalho, desenvolveu-se um novo precursor catalítico contendo diferentes grupos em torno do centro metálico (Figura 1). Isso pode favorecer a obtenção seletiva de α -olefinas e polímeros diferenciados. O objetivo será realizar reações de oligomerização e polimerização

de eteno em diferentes condições reacionais. Esse novo precursor catalítico terá sua atividade testada na oligomerização, visando a produção de olefinas na faixa de C4 a C20, sendo principalmente α -olefinas.

Figura 1: Molécula precursor catalítico.

2. METODOLOGIA

A síntese do complexo foi realizada em três etapas, a primeira foi a síntese da amina 2-naftil-4-metilnilina (Figura 2), seguida da síntese da bromo-acetonafteno-onaftiltoluidina (ligante, Figura 3) e finalmente do complexo (Figura 4). O complexo foi empregado em testes catalíticos.

2.1 Síntese da amina 2-naftil-4-metilnilina

Figura 2: Reação de síntese da 2-naftil-4-metilnilina.

Em um reator do tipo Schlenk de 50 mL foram pesados e misturados os reagentes, 3 mmol de ácido α -naftilborônico, 4 mmol de hidróxido de potássio e 0,01 mmol de catalisador ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$). O sistema foi mantido sob vácuo por 15 min. Em um frasco Schlenk foram pesados 2 mmol de 2-bromo-4-metil-anilina, e logo após, foi realizado vácuo/argônio três vezes e mantido sob argônio. A mistura de solventes (THF:Metanol) foi desaerada borbulhando-se argônio durante 15 min. Com uma seringa foram adicionados 15 mL da mistura de solventes no frasco Schlenk que continha a anilina. A solução resultante foi adicionada ao reator. O frasco Schlenk foi novamente lavado com mais 15 mL da mistura de solventes os quais também foram adicionados ao reator. Após ser lacrado, o reator foi levado a uma placa provida de agitação magnética e um banho de silicone a 70 °C por 24 h. Ao término da reação, a mistura reacional foi filtrada em uma coluna contendo celite a fim de remover sais insolúveis e reter o paládio metálico formado. A filtração ocorreu com o auxílio da mesma mistura de solventes e o reator foi



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
ANUÁRIO DE PESQUISA DE PETRÓLEO

lavado para total remoção do produto. O líquido reacional foi removido a pressão reduzida.

O produto bruto foi lavado com diclorometano e uma solução 1 mol/L de hidróxido de sódio.

Após a separação da fase orgânica da fase aquosa, adicionou-se sulfato de sódio para remover traços de umidade ainda presentes no produto. O diclorometano foi removido a pressão reduzida por dois dias e assim, obteve-se o produto isolado.

2.2 Síntese do ligante bromo-acetonafteno-o-naftiltoluidina

Figura 3: Reação de síntese do ligante.

Em um Schlenk de 125 mL foram adicionados o bromo-acetonafteno, a o-naftiltoluidina e 5 mL de tolueno seco. Ao sistema foram acoplados um Dean-Stark e um condensador. O Dean-Stark foi preenchido com 15 mL de tolueno seco. À mistura reacional foram adicionadas duas gotas de ácido sulfúrico concentrado. O balão contendo a mistura reacional foi

aquecido até a temperatura de refluxo de aproximadamente 112 °C. A reação permaneceu sob refluxo durante 24 h. A coloração mudou gradativamente de amarelo, violeta, e por fim, marrom intenso. Ao final da reação, formou-se um precipitado preto nas paredes do reator, o qual foi solubilizado com 10 mL de diclorometano (após o sistema resfriar). Carbonato de sódio foi adicionado para neutralizar o ácido sulfúrico. O líquido reacional foi filtrado para remoção do carbonato de sódio e dos sais formados. O filtrado foi evaporado a pressão reduzida deixando ao final uma pasta preta contendo o produto e a amina remanescentes. A pasta foi lavada com quatro alíquotas de hexano (15 mL). Após a adição do hexano, o produto permaneceu sob agitação durante quinze minutos. O líquido contendo as impurezas foi separado do sólido por filtração. O produto foi lavado por mais três vezes com hexano e, em seguida, foi seco a pressão reduzida. O produto final obtido foi um pó de aspecto vítreo de coloração marrom escuro.

2.3 Síntese do complexo

Figura 4: Reação de síntese do complexo.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

O ligante foi dissolvido em 20 mL de diclorometano seco, juntamente com o aduto de bromo de níquel-acetonitrila. A reação permaneceu sob agitação por 3 dias.

A purificação foi realizada a partir da concentração da mistura reacional ($\frac{1}{4}$ do volume original) e, em seguida, adicionou-se 20 mL de hexano seco lentamente pelas paredes. O frasco foi mantido no freezer, sem mexer, para cristalizar. No caso dessa síntese, o produto precipitou e os cristais desejados não foram formados. Após, o líquido foi separado do sólido e o precipitado foi lavado com hexano.

2.4. Reações catalíticas

As reações catalíticas foram todas preparadas sob atmosfera inerte (argônio) [MIGNONI, 2010] e foram utilizados 4 μmol de precursor catalítico. Para ser

inserido na reação, foi feita uma solução do precursor catalítico em diclorometano seco, já que este é solúvel no mesmo. Os co-catalisadores utilizados foram o EASC (Sesquicloreto de etilalumínio) e o MAO (Metilaluminoxano). As proporções Al/Ni variaram de 300 a 1200, a fim de obter a melhor proporção para o sistema testado. O solvente utilizado foi o tolueno seco, completando um volume total de 30 mL. A olefina utilizada foi o eteno com uma pressão absoluta de 4 bar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após análise de cromatografia gasosa (exemplo nas Figuras 5, 6 e 7), obteve-se a Tabela 1, com os resultados de cada oligômero formado com respectiva seletividade e atividade reacional. A Tabela 2 apresenta a seletividade dos oligômeros butenos e hexenos, os quais apresentaram produção majoritária comparativamente aos demais oligômeros produzidos.

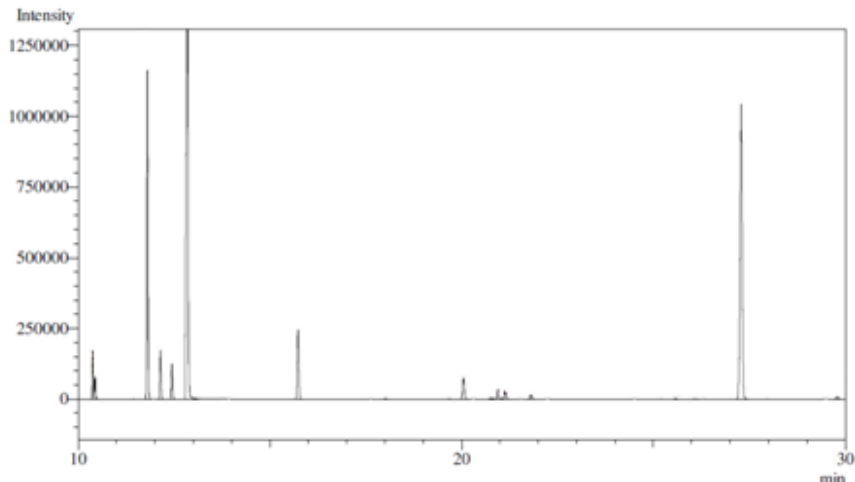


Figura 5: Expansão do cromatograma de 10-30 min da reação com EASC a 10 bar (Entrada 1-Tabela 1).

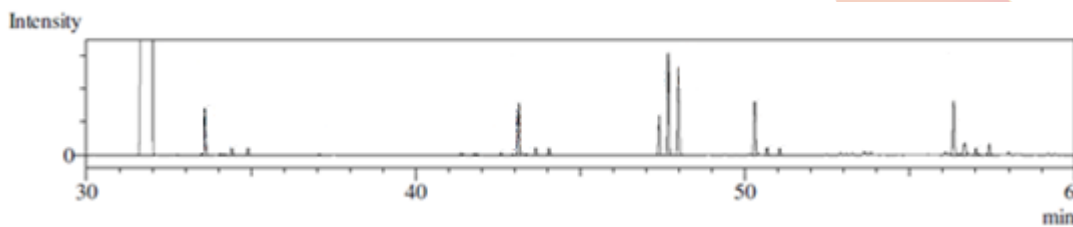


Figura 6: Expansão do cromatograma de 30-60 min da reação com EASC a 10 bar.

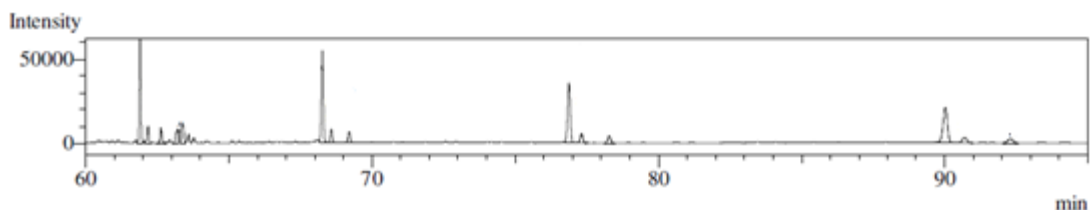


Figura 7: Expansão do cromatograma de 60-90 min da reação com EASC a 10 bar.

Tabela 1: Resultados de cromatografia gasosa.

Teste	m Prod (g)	TOF (s ⁻¹)	Seletividade %		
			C4	C6	Outros
1 ^b	0,10	0,61	55	8,4	36,6

2 ^a	3	0,023	0,14	87	6,0	7
3	0,020	0,12	42	27,3	30,7	
4 ^c	0,1	0,7	75	12,3	12,7	



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

Condições reacionais: Tempo de reação 30 min, Al/Ni 300 e pressão de 4 bar; Número de mols de precursor catalítico: 4 μ mol; Temperatura: 20°C. ^areação realizada com MAO; ^b: teste realizado a 10 bar; ^c: reação realizada com proporção Al/Ni

Tabela 2: Resultados em relação a atividade e seletividades em C4(%) e C6(%).

Teste	Seletividade % C4			Seletividade % C6
	B1	B2T	B2C	Hexeno-1
1	79	11,9	8,9	52,2
2	83	9,7	7,5	46,8
3	80	4,3	14,3	57,5
4	52	28,3	20,1	17,0

Analisando-se as tabelas de resultados, percebe-se que o precursor catalítico testado é, em todas as reações, seletivo para oligômeros leves (C4-C8). Na Tabela 1, com uma pressão mais elevada (10 bar), observou-se a formação majoritária de C4 (principalmente α -C4), porém apresentou larga distribuição de produtos entre C4 e C20, possuindo uma atividade mais elevada comparada aos outros resultados.

Na reação realizada com o co-catalisador MAO, entrada 2 da Tabela 1, a atividade não é tão elevada, mas após a reação foi observada a formação de compostos poliméricos leves, independente da pressão ou temperatura. Assim, em reações com esse co-catalisador, a formação de oligômeros não foi predominante.

Já nas reações realizadas com o co-catalisador EASC, entradas 1, 3 e 4 da Tabela 1, é observada a grande produção de oligômeros na faixa de C4 a C20, com quantidade majoritária nos α -C4. Além disso, com o aumento da proporção Al/Ni, entrada 4 da Tabela 1, observou-se a formação elevada de oligômeros, porém ocorreu aumento na isomerização dos produtos (perda de seletividade). Dessa forma, o precursor catalítico mostrou-se eficiente na produção de oligômeros e em alguns casos, polímero foi obtido.

4. CONCLUSÕES

Os testes realizados neste trabalho, com um novo precursor catalítico a base de níquel, mostrou-se muito ativo na oligomerização e polimerização do eteno. As variáveis mais notáveis com relação aos produtos formados foram a pressão, o co-



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

catalisador e a proporção deste com relação ao metal do complexo. Com a utilização de MAO, a reação mostrou ser eficaz para a produção de polímeros de baixa densidade, já com o EASC a formação de oligômeros foi majoritária.

A formação de olefinas leves apresentou elevada seletividade, numa proporção de 50-90 %.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ROSSETTO, E. Dissertação de Mestrado, *Oligomerização de olefinas leves catalisada por complexos contendo ligantes β -diimina heterogeneizados em sílica*, 2011, 83 p. Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS.

BAHULEYAN, B.K.; LEE, U.; HA, C.S.; KIM, I. *Ethylene oligomerization/polymerization over a series of iminopyridyl Ni(II) bimetallic catalysts modulated electronically and sterically*. Applied Catalysis A: General, v. 351, p. 36-44, 2008.

ANDREI, R.D.; POPA, M.I.; FAJULA, F.; HULEA, V. *Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-UISBA-15 mesoporous catalysts*. Journal of Catalysis, v. 323, p. 76-84, 2015.

TUSKAEV, V.A.; GAGIEVA, S.C.; KURMAEV, D.A.; ZVUKOVA, T.M.; FEDYANIN, I.V.; BULYCHEV, B.M. *Synthesis, characterization and ethylene oligomerization behavior of new nickel(II) octafluoro-a-diimine complex*. Inorganica Chimica Acta, v. 442, p. 167-171, 2016.

MIGNONI, M.L.; DE SOUZA, M.O.; PERGHER, S.B.C.; SOUZA, R.F. de; GUSMÃO, K.B. *Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates*. Applied Catalysis A: General, v. 374, p. 26-30, 2010.

ROSSETTO, E.; NICOLA, B.P.; SOUZA, R. F. de.; BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S.B.C. *Heterogeneous complexes of nickel MCM-41 with b-diimine ligands: Applications in olefin oligomerization*. Journal of Catalysis, v. 323, p. 45-54, 2015.

