

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS-PPGEMM

**ESTUDO DE PROCESSOS DE DIMERIZAÇÃO DE PROPENO
CATALISADOS POR COMPLEXOS DE NÍQUEL EM MEIO BIFÁSICO.**

por

SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT
Química

Trabalho realizado no Laboratoire de Cinétique et Catalyse do Institut Français du Pétrole e no Laboratório de Reatividade e Catálise no Instituto de Química da UFRGS, dentro do programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais- PPGEMM.

Porto Alegre
1993

**ESTUDO DE PROCESSOS DE DIMERIZAÇÃO DE PROPENO
CATALISADOS POR COMPLEXOS DE NÍQUEL EM MEIO BIFÁSICO.**

TESE

Apresentada ao programa de Pós- Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais-
PPGEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de

DOUTOR EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT

Química

-1993-

II

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller

-UFRGS- PPGEMM

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

- UFRGS- Instituto de Química

Banca Examinadora:

Dr. Yves Chauvin- Institut Français du Pétrole- França

Dr. Michel Pfeffer- Université Louis Pasteur- França

Dr. Jairton Dupont- Instituto de Química- UFRGS

Dra. Márcia Martinelli- Instituto de Química- UFRGS

Dr. Nilson Romeu Marcílio- Dep. de Eng. Química- UFRGS

Dr. Roberto Fernando de Souza- Instituto de Química- UFRGS

Dra. Iduvirges Lourdes Muller- PPGEMM- UFRGS

Coordenador do PPGEMM

A Leonardo, Beto e Alice.

AGRADECIMENTOS

- À profa. Iduvirges L. Muller por ter aceito a orientação desta tese, pelo apoio e amizade, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.
- Ao prof. Roberto F. de Souza pela introdução na área de Catálise, pela orientação, dedicação, disponibilidade e amizade sempre demonstrados no decorrer deste trabalho.
- Ao Dr. Yves Chauvin pela introdução na área de Catálise Bifásica, pelas valiosas discussões, amizade e pelo apoio durante a minha estada na França.
- À profa. Michèle O. de Souza pelo apoio, pela disponibilidade, amizade e valiosas discussões.
- Ao prof. Arno Muller pela confiança, apoio e amizade.
- Ao Leonardo pelo carinho, tranquilidade e companheirismo.
- À Jane e Clarissa pelo apoio e amizade.
- À Antonieta pela disposição e amizade.
- Aos colegas do Laboratório de Catálise pelo apoio e amizade durante este trabalho, especialmente a Claudia, Adriane, Marcus, Ricardo, Venina, Leonardo e Kátia.
- À Claudia pela ajuda na parte de laboratório, pela troca de idéias, apoio e amizade durante todo o trabalho.
- À Hélène, Françoise, Patricia, Serge, Dominique, Jorge, Le Quan, e M. Dô do IFP pela amizade e apoio.
- Ao Dominique, à Françoise e Hélène pela ajuda prestada na parte experimental.
- Ao Serge pela ajuda na parte de informática.
- Ao CNPq e CAPES pela bolsa concedida.
- À todos aqueles que colaboraram com a minha formação

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO	1
2-ESTADO DA ARTE	2
2.1-OS OLIGÔMEROS DE OLEFINAS COMO BASE PETROQUÍMICA	2
2.2-OS OLIGÔMEROS DE OLEFINAS COMO BASE DE COMBUSTÍVEIS PARA MOTORES DE IGNIÇÃO ELÉTRICA	3
2.2.1-OS COMBUSTÍVEIS ATUAIS	13
2.2.2-OS COMBUSTÍVEIS REFORMULADOS	14
2.3-AS REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO E OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	15
2.3.1-MECANISMOS	16
2.3.2-CATALISADORES	20
2.3.2.1-GRUPO 10	21
2.3.3- A DIMERIZAÇÃO INDUSTRIAL	32
2.3.3.1- DIMERSOL	
2.3.3.2- ALFABUTOL	39
2.3.3.3- SHOP	44
2.4- SAIS FUNDIDOS	47
2.4.1.-OS HALOALUMINATOS	48
2.4.1.1.- SAIS A BASE DE HALOGENOALQUILPIRIDINA	48
2.4.1.2- SAIS A BASE DE HALOGENODIALQUILIMIDAZOL	50
2.4.2- ACIDEZ DOS SAIS FUNDIDOS	52
2.4.3- ESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS FUNDIDOS	52
2.4.4- APLICAÇÕES DOS SAIS FUNDIDOS	55
2.4.4.1- APLICAÇÕES EM CATÁLISE	56
2.4.4.1.1- COMO SOLVENTE EM CATÁLISE	56
2.4.4.1.2- COMO CATALISADOR	57

3- OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO	58
4-PARTE EXPERIMENTAL	59
4.1-GENERALIDADES	59
4.2-SÍNTESES DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL	59
4.2.1-PREPARAÇÃO DO CLORETO DE NÍQUEL (NiCl ₂) ANIDRO	59
4.2.2-SÍNTESE DO NiCl ₂ . 2(iPR ₃ P)	60
4.2.3-SÍNTESE DO COMPLEXO NiCl ₂ .2PBu ₃	61
4.2.4-SÍNTESE DO COMPLEXO NiCl ₂ .2Py	62
4.3- O SAL FUNDIDO	62
4.3.1- SÍNTESE DO CLORETO DE METIL-1 BUTIL-3 IMIDAZOL	63
4.3.2.- PURIFICAÇÃO DO AlCl ₃	63
4.3.3.- PREPARAÇÃO DO SAL FUNDIDO	63
5- TESTES CATALÍTICOS DO PROPENO ATRAVÉS DA CATÁLISE HOMOGÊNEA	65
5.1- REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO	66
6-RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
6.1- TESTES DE DIMERIZAÇÃO DO PROPENO USANDO Ni ₂ Cl ₂ (ALIL) ₂ COMO PRECURSOR CATALÍTICO	67
6.1.1- EFEITO DO CO-CATALISADOR	67
6.1.2- EFEITO DA FOSFINA	69
6.1.3- TESTES DE DESEMPENHO PARA OS PRODUTOS OBTIDOS	71
7 -TESTES CATALÍTICOS DO PROPENO USANDO SAIS FUNDIDOS COMO SOLVENTE	74
7.1- REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO EM SAIS FUNDIDOS	76
7.2- ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DO PROPENO EM SAIS FUNDIDOS.	77
8- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	79

8.1-OS SAIS FUNDIDOS A BASE DE MBIC/AlEtCl ₂	81
8.2- OS SAIS FUNDIDOS A BASE DE MBIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂	84
A- O USO DE INDICADORES COLORIDOS	93
B- O USO DE SAIS FUNDIDOS MBIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂	
DO TIPO B TAMPONADOS	95
8.3-O USO DE MISTURAS DE COMPLEXOS DE NÍQUEL	100
8.4- EFEITO DA TEMPERATURA	101
8.5- REAÇÕES EXPLORATÓRIAS	104
8.5.1- O USO DE ÁGUA	104
8.5.2 - SAIS DO TIPO TRIMETILFENIL AMÔNIA -HALETO/ AlCl ₃ /AlEtCl ₂	105
8.5.3- COMPLEXOS DE PALÁDIO	106
9- CONCLUSÕES	108
10- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
11 - ANEXOS	118
11.1- ANEXO I - TABELAS I E II	118
11.2- ANEXO II- PEDIDOS DE PRIVILÉGIO INDUSTRIAL RESULTANTES DO TRABALHO DE TESE	128

LISTA DE FIGURAS	PÁGINA
Figura 1- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos parafínicos lineares	7
Figura 2- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos parafínicos ramificados	7
Figura 3- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos parafínicos com duas ramificações	8
Figura 4- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos olefínicos lineares	9
Figura 5- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos olefínicos ramificados	10
Figura 6- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos olefínicos ramificados	10
Figura 7- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos olefínicos com duas ramificações	11
Figura 8- Efeito da temperatura	35
Figura 9- Dimersol para hexenos	37
Figura 10- Mecanismo de dimerização envolvendo um composto metalacíclico	40
Figura 11- Seletividade para buteno-1 versus conversão de eteno	42
Figura 12- Diagrama do processo Alfabutol	43
Figura 13- Produção de alfa-olefinas	45
Figura 14- Diagrama de fase líquido-sólido de $AlCl_3$ -EtPyBr	49
Figura 15- Diagrama de fase líquido-sólido de $AlCl_3$ -MeEtImCl	51
Figura 16- Modelo das interações ânion-cátion	54
Figura 17- Reator semi-contínuo para a dimerização do propeno através da catálise homogênea	65
Figura 18- Reator semi-contínuo para a dimerização do propeno em meio bifásico	75
Figura 19- Cromatograma de uma reação do propeno	78
Figura 20- Curvas de absorção do propeno	85
Figura 21- Curvas de absorção do propeno para os sais do tipo A e B	88
Figura 22- Curvas de absorção de propeno em função do tempo	91
Figura 23- Influência do complexo aromático na seletividade em 2,3 dimetilbutenos em função da massa de propeno consumido	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Constituintes da gasolina	4
Tabela 2- Condições de operação dos ensaios para determinação do número de octanas	5
Tabela 3- Oligomerização do eteno e propeno por catalisadores Ziegler-Natta	23
Tabela 4- Influência de fosfinas na dimerização do propeno catalisada por sistemas a base de níquel	26
Tabela 5- Oligomerização do eteno por complexos ilídeos de fósforo: controle do valor de β pela adição de trifenilfosfina	30
Tabela 6- Diferentes versões do DIMERSOL	33
Tabela 7- Estrutura dos produtos Dimersol	34
Tabela 8- Propriedades do hexeno Dimersol	38
Tabela 9- Composição do hexeno Dimersol	39
Tabela 10- Quantidade de outros componentes no produto do processo Alfabutol	41
Tabela 11- Qualidade típica de α -olefinas SHOP (%em peso)	46
Tabela 12- Espécies aniônicas presentes nos sais fundidos segundo sua composição	53
Tabela 13- Atividade em função do co-catalisador	68
Tabela 14- Seletividade entre as frações	68
Tabela 15- Seletividade entre os dímeros	69
Tabela 16- Atividade com o uso de fosfinas	70
Tabela 17- Seletividade entre as frações	70
Tabela 18- Seletividade entre os dímeros	71
Tabela 19- Comparação das propriedades dos dímeros obtidos e aqueles obtidos pelo processo DIMERSOL.	72
Tabela 20- Dimerização do propeno : efeito dos ligantes e do meio na seletividade e atividade de reação. Precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$. Sais MBIC/ AlEtCl_2	82
Tabela 21- Influência da normalidade do sal fundido na reação de dimerização do propeno. Sistema catalítico $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$. Sal MBIC/ $\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$. $N_g = 0,52$	84
Tabela 22- Influência da normalidade do sal fundido ($\text{MBIC}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$) e do ligante na dimerização do propeno. Precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$	87
Tabela 23- Indicadores coloridos	94
Tabela 24- Basicidade de alguns hidrocarbonetos aromáticos	96
Tabela 25- Influência do meio e dos ligantes na seletividade da reação. Precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$, sal fundido tipo B ($\text{MBIC}/\text{AlCl}_3$ 0,55 + AlEtCl_2) $N_g = 0,57$	

Tabela 26- Resultados obtidos com uma mistura 1:1 dos complexos $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3$: $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$. Influência na atividade e seletividade do sistema. Sal do tipo B.	101
Tabela 27- Reações de oligomerização do propeno em sais fundidos, influência do complexo hidratado $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na seletividade da reação. Sal fundido MBIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 do tipo B.	105
Tabela 28- Seletividade e atividade da reação de oligomerização do propeno em presença do complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$ em sais fundidos do tipo haleto de trimetilfenilamônia/ AlCl_3 / AlEtCl_2 .	106
Tabela 29- Reações de dimerização do propeno por complexos de paládio, em sais fundidos.	107
Tabela 30- Percentual de produtos eterificáveis com relação ao propeno convertido. Reações em sais do tipo MBIC/ AlEtCl_2 ácidos. Complexos $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3$	109
Tabela 31- Percentagem de produtos eterificáveis com relação ao propeno convertido . Reações em sais fundidos MBIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 do tipo B. Complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3$.	112

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Dimerização do propeno	17
Esquema 2- Mecanismo de dimerização do eteno catalisada por complexos metal-hidreto	18
Esquema 3- Modos de adição de M-H ou M-C à dupla ligação carbono-carbono	19
Esquema 4- Mecanismo para dimerização do propeno	24
Esquema 5- Oligomerização do eteno	31

GLOSSÁRIO

RON- Research Octane Number (Número de Octano Pesquisa)

MON- Motor Octane Number (Número de Octano Motor)

R- Grupo Alquil

Ph- Grupo fenil (C₆H₅)

M- Metal

M-H- Complexo Metal- Hidreto

M-C- Complexo com ligação Metal- Carbono

P(tBu₃)- tri-terc-butilfosfina

PPh₃-trifenilfosfina

PEt₃-trietilfosfina

PBz₃-tribenzilfosfina

PCy₃-tricyclohexilfosfina

PiPr₃-triisopropilfosfina

EtPtBu₂- di-tercbutil etil fosfina

iPr₂PtBu- terc-butil di-isopropil fosfina

iPrPtBu₂-di- terc-butil isopropil fosfina

GLP- Gás liquefeito de petróleo

Im- imidazol

Py- piridina

Me- metil

Et- etil

Pr-propil

Bu-butil

F.R= Frequência de Rotação (Número de m³ de produto/ (Número de m³ de catalisador. tempo))

Ng= Normalidade Global

EtPyBr- Brometo de etil piridina

MeBuImCl- Cloreto de metil-1 butil-3 imidazol

MeEtImCl- Cloreto de metil-1 etil-3 imidazol

PR₃- Trialquilfosfina

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo versátil visando a obtenção de olefinas C6, para serem utilizadas como componentes para melhorar o índice de octanas na gasolina. A dimerização do propeno por complexos de Ni(II), $\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{alil})_2$ empregando-se catálise homogênea e do tipo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ empregando-se catálise bifásica foi investigada. Os resultados obtidos através da catálise homogênea mostram que apesar dos altos valores de atividade obtidos (até 12 s^{-1}), este sistema apresenta limitações do ponto de vista de utilização tecnológica pelo seu alto custo e sobretudo pela dificuldade de separação dos produtos do catalisador e do solvente. Na dimerização do propeno através da catálise bifásica empregou-se como solvente os sais fundidos do tipo organocloroaluminatos dentre os quais destaca-se o cloreto de metil-1 butil-3 imidazol/ $\text{AlEt}_{3-x}\text{X}_x$. O uso de sais organocloroaluminatos como solvente mostrou vantagens tecnológicas uma vez que o sistema apresentou altas atividades (até 5 s^{-1}), seletividades de até 84% em 2,3 dimetil butenos e, principalmente, a possibilidade de separação dos produtos por simples decantação. Este novo sistema representa uma alternativa interessante ao processo industrial Dimersol, atualmente em operação.

ABSTRACT

We studied the dimerization of propylene in presence of nickel $\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{allyl})_2$ type using homogeneous catalysis and $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ type complexes using two-phase catalysis. The results obtained through homogeneous catalysis showed that despite of the high values of activity attained (up to 12 s^{-1}), this system presents limitations from the point of view of technological applications due to its high costs and above all owing to the difficulties of separation of the products from the catalyser and the solvent. In the propylene dimerization through two-phase catalysis we used as solvents molten salts type organochloroaluminate among wich the chloride of 1-methyl-3-butylimidazolium/ $\text{AlEt}_{3-x}\text{Cl}_x$ stands out . The goal of this work was the development of a versatile process aiming to obtain the olefine C6 to be used as components to improve the octane number in gasoline. The use of organochloroaluminates salts as solvents showed technological advantages because the sistem showed high activyties (up to 5s^{-1}), selectivity up to 84 % in 2-3dimethyl-butene and mainly due to the possibilite of separation of the products through simple decantation, becoming a interesting alternative to the industrial process Dimersol, nowadays in operation.

1- INTRODUÇÃO

As olefinas leves, do eteno aos butenos, podem ser obtidas através de processos industriais como o craqueamento (térmico ou catalítico) de frações do petróleo, a reação de Fischer Tropsch ou a condensação do metanol . Estes processos não permitem no entanto a obtenção direta dos termos superiores, que serão obtidos somente com a ajuda da dimerização ou oligomerização catalítica das olefinas leves.

A importância industrial da oligomerização de olefinas é reconhecida, sobretudo com exemplos como os processos SHOP e DIMERSOL com produções totais superando 4 milhões de toneladas de produtos por ano.

O desenvolvimento de um processo semelhante ao DIMERSOL, uma das maiores aplicações da catálise homogênea na atualidade, pode ser obtido através da obtenção de sistemas catalíticos capazes de atuar em condições bifásicas. Este trabalho consiste no estudo de sistemas catalíticos a base de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3$ usando como solvente sais fundidos do tipo organocloroaluminatos , nos quais as olefinas são insolúveis e podem ser separadas por simples decantação.

2- ESTADO DA ARTE

2.1- OS OLIGÔMEROS DE OLEFINAS COMO BASES PETROQUÍMICAS

A utilização dos oligômeros de olefinas como bases petroquímicas constitui a valorização mais interessante das olefinas leves.

As alfa-olefinas, do buteno ao octeno, encontram uma utilização direta como co-monômeros dentro das diferentes qualidades do polietileno.

Por hidroformilação se chega aos álcoois (usando por exemplo catalisadores de cobalto): isoeptanóis e isodecanóis partindo de dímeros e trímeros do propeno, isononóis e isotridecanóis partindo de dímeros e trímeros do buteno; toda uma gama de álcoois partindo-se dos co-oligômeros propeno-buteno. As alfa-olefinas obtidas por oligomerização do eteno conduzem aos álcoois lineares homólogos. Segundo sua massa molecular estes álcoois constituem as bases para os plastificantes (ftalatos, adipatos...) ou de detergentes (condensados com o óxido de etileno); seus acrilatos conduzem a polímeros (aditivos de lubrificantes).

A alquilação do benzeno pelos oligômeros lineares de olefinas leves conduz aos alquilbenzenos e a partir destes aos sulfonados (detergentes); o fenol aos alquilfenóis (aditivos)

2.2- OS OLIGÔMEROS DE OLEFINAS COMO BASE DE COMBUSTÍVEIS PARA MOTORES DE IGNIÇÃO ELÉTRICA

Os combustíveis utilizados em veículos com motores de ignição elétrica são misturas de hidrocarbonetos relativamente complexas, obtidas por refinação e seleção de produtos do petróleo bruto (1).

Por gasolina automotiva entende-se um material derivado do petróleo formado por uma mistura complexa, constituída principalmente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, cuja faixa de destilação é compreendida entre 30 °C a 220 °C (2).

A tabela 1 mostra os principais constituintes básicos da gasolina, seus métodos de obtenção, algumas de suas propriedades (faixa de ebulição, índice de octano motor puro).

Tabela 1- Constituintes da gasolina.

CONSTITUINTES	OBTENÇÃO	FAIXA EBULIÇÃO	OM CLEAR
Butano	destil. e processo de transformação	0°C	101
isopentano	destilação e isomerização	27 °C	75
alcoilada	alcoilação	60-150 °C	90-100
nafta leve de destilação	destilação	30-120 °C	50-65
nafta pesada de destilação	destilação	90-220 °C	40-50
hidrocraqueada	hidrocraqueamento	40-220 °C	80-85
craqueada cataliticamente	craqueamento catalítico	40-220 °C	78-80
polímera	polimerização de olefinas	60-220 °C	80-100
reformada	reforma	30-150 °C	70-76

Fonte: ref. 2

OM clear: índice de octano motor do produto puro.

Destil.: destilação

Os dois métodos laboratoriais reconhecidos para a determinação da taxa antidetonante de combustíveis são o método pesquisa (RON) e o método motor (MON) (3), realizados em diferentes condições operacionais normatizadas pela ASTM que estão descritas na tabela 2 (2).

Tabela 2- Condições de operação dos ensaios para determinação do número de octanas

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	DE	MÉTODO PESQUISA	MÉTODO MOTOR
velocidade de rotação (RPM)		600 ± 6	900 ± 9
temperatura do óleo lubrificante		58 ± 8 ° C	58 ± 8 ° C
temperatura do líquido de resfriamento		100 ± 2 ° C	100 ± 2 ° C
temperatura do combustível		não especificada	149 ± 2 ° C
composição da mistura ar/combustível		regulada para detonação máxima	regulada para detonação máxima
taxa de compressão		regulada para detonação padrão	regulada para detonação padrão

Fonte: ref. 2

Não existe um método totalmente satisfatório de correlacionar os testes de laboratório com os obtidos em operação na estrada, para todos os veículos. A ASTM passou a usar uma correlação aproximada a qual chamou índice antidetonante ou índice de octano que é definida em termos dos resultados obtidos nos métodos Motor e Pesquisa: (2)

$$\text{ÍNDICE DE OCTANO} = (\text{RON} + \text{MON}) / 2$$

A obtenção de componentes para aumento do índice de octanas em gasolinas enfrenta consideráveis limitações do ponto de vista econômico já que os combustíveis automotores são materiais de baixo preço. Esta característica limita consideravelmente o elenco de compostos suscetíveis de utilização, restringindo-se praticamente a hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e éteres. Diversas características concorrem para que se considere um produto como um bom componente, devendo haver um compromisso entre as diferentes propriedades:

Uma família de componentes com propriedades convenientes deve satisfazer a necessidades como:

$$(MON+RON)/2 > 90$$

$$\text{Temperatura de ebulição} < 200^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Número de carbonos} > 4$$

Encontramos na literatura estudos que tentam correlacionar para diversas famílias de compostos parafínicos e olefínicos os três parâmetros: $(MON+RON)/2$, temperatura (T) de ebulição e número (N) de carbonos (4);

As figuras 1 a 7 apresentam as propriedades relevantes de materiais parafínicos e olefínicos que podem ser úteis como componentes para gasolinas.

A figura 1 apresenta a correlação entre $(M+R)/2$ e temperatura de ebulição em função do número de carbonos na cadeia, para parafínicos lineares.

Observa-se um aumento progressivo da temperatura de ebulição com o aumento da cadeia e a diminuição dos valores de $(M+R)/2$. Desde já pode-se salientar que os compostos parafínicos lineares não satisfazem as necessidades de índice de octanas, pois não se enquadram nos valores acima estabelecidos.

composto	(M+R)/2	Teb(°C)
1-metano	108,8	-161,1
2-etano	105,6	-88,5
3-propano	102,9	-42,1
4-n-butano	93	-0,5
5-n-pentano	62	36
6-n-hexano	25,5	68,7
7-n-heptano	0	98,4
8-n-octano	-18	118,1
9-n-nonano	-39,5	150,7

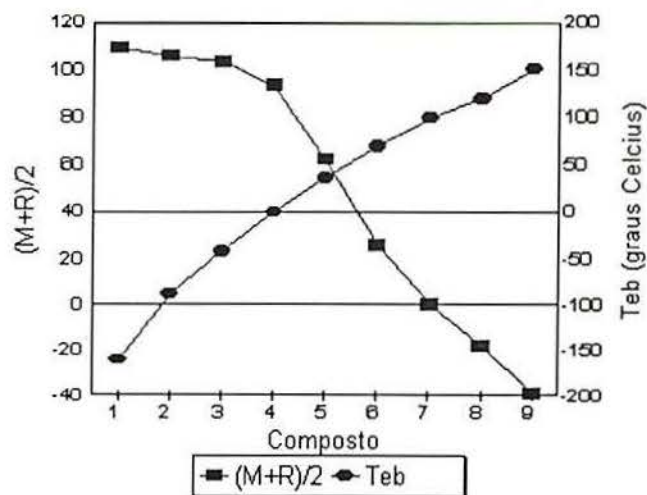


Figura 1- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos parafínicos lineares (4).

As figuras 2 e 3 mostram as propriedades para compostos parafínicos ramificados.

composto	M+R/2	Teb(oC)
1-2m-butano	91,3	27,9
2-2m-pentano	73	60,3
3-3m-pentano	74	63,2
4-2m-hexano	44	90,1
5-3m-hexano	53,5	91,9
6-2m-heptano	21,8	117,6
7-3m-heptano	31	119,1
8-4m-heptano	32,9	117,7

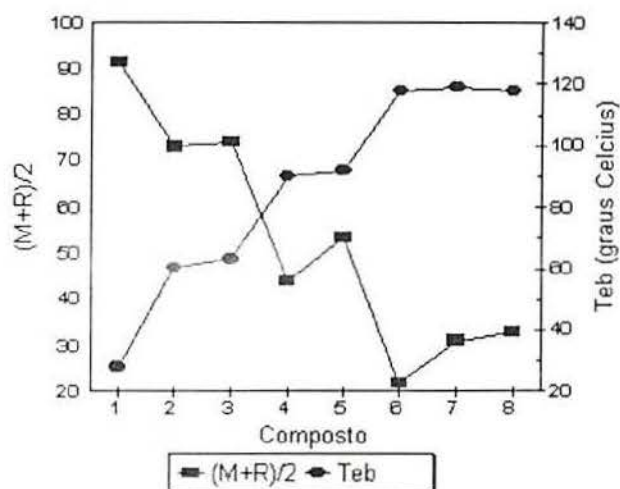


Figura 2- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos parafínicos ramificados(4).

composto	(M+R)/2	Teb
1-2,2DM-propano	82,5	9,5
2-2,2DM-butano	92,5	49,7
3-2,3DM-butano	99	58,1
4-2,2DM-pentano	94,5	79,3
5-2,3DM-pentano	88,8	89,1
6-2,4DM-pentano	83,5	80,6
7-3,3DM-pentano	84	86,1
8-2,2DM-hexano	75	106,5
9-2,3DM-hexano	75,1	115,8
10-2,4DM-hexano	67,6	109,4
11-2,5DM-hexano	56	109,3
12-3,3DM-hexano	79,5	112
13-3,4DM-hexano	79	117,9

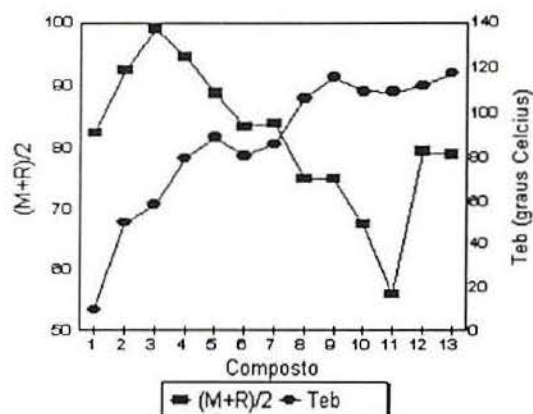


Figura 3- $(M+R)/2$ e temperatura de ebulição para compostos parafínicos com duas ramificações (4).

Para compostos parafínicos com uma ramificação (metil) observa-se na figura 2 que há uma correlação aproximadamente linear entre $(M+R)/2$ e números de carbonos, bem como temperatura de ebulição e número de carbonos. Observando-se que os valores de $(M+R)/2$ diminuem com o aumento do número de carbonos. Se compararmos os valores de $(M+R)/2$ de compostos parafínicos lineares e ramificados vemos que o aumento de ramificação determina forte aumento no índice de octanas.

Para compostos parafínicos com 2 ramificações (metil) a figura 3 permite observar que ocorre aumento da temperatura de ebulição com o número de carbonos. Os valores de $(M+R)/2$ não seguem uma variação única mas são mais elevados para compostos com número de carbonos entre 6 e 7.

A figura 4 mostra as propriedades $(M+R)/2$ e Temperatura de ebulição) de compostos olefínicos lineares em função do número de carbonos na cadeia.

Observa-se que para compostos olefínicos lineares os valores de $(M+R)/2$ diminuem com o aumento do número de carbonos na cadeia e que os valores de temperatura de ebulição se tornam mais elevados. Nota-se que os valores de $(M+R)/2$ para olefinas internas não decrescem tão rapidamente como para olefinas terminais, e que para um mesmo número de carbonos, olefinas internas possuem maiores valores de $(M+R)/2$ que olefinas terminais.

composto	$(M+R)/2$	Teb
1- eteno	90,6	- 102
2-propeno	93,2	-47,7
3-buteno-2 cis	91,3	3,7
4-penteno-2	89	37
5-hexeno-3 trans	87,1	68,1
6-hepteno-3	87,1	67
7-octeno-4	73,8	122,4
8-buteno-1	89,6	-6,3
9-penteno-1	84	36
10-hexeno-1	69,5	63,7
11-hepteno-1	58,7	63,5
12-octeno-1	33,5	121,6

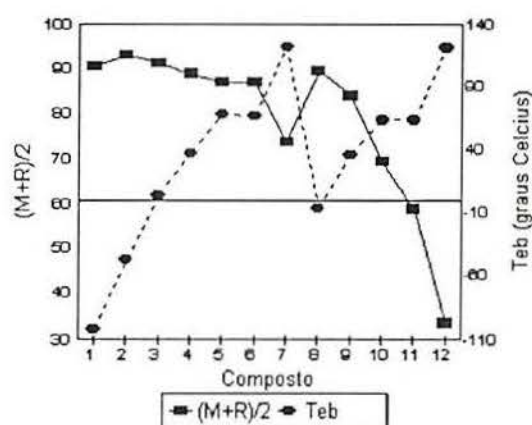


Figura 4- $(M+R)/2$ e temperatura de ebulição para compostos olefínicos lineares (4).

As figuras 5 e 6 apresentam os valores de $(M+R)/2$ e temperatura de ebulição versus números de carbonos para olefinas ramificadas terminais e internas (4).

composto	(M+R)/2	Teb(^o C)
1-2m-buteno-1	92,2	31,1
2-2m-penteno-1	87,0	61,6
3-3m-penteno-1	88,6	53,6
4-4m-penteno-1	88,3	53,7
5-2m-hepteno-1	68,2	119,3

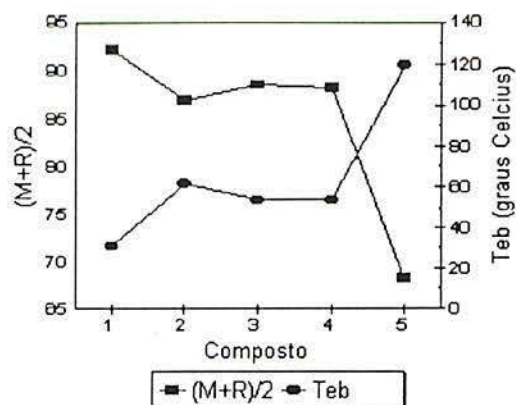


Figura 5- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos olefínicos ramificados (4).

composto	(M+R)/2	Teb(^o C)
1-2m-buteno-2	89,5	38,5
2-2m-penteno-2	90,4	67,4
3-3m-penteno-2	89,1	67,8
4-4m-penteno-2	91,8	58,8

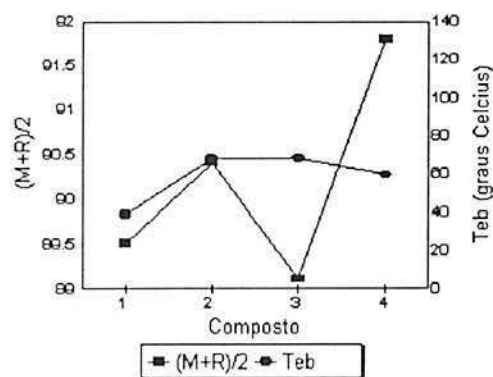


Figura 6- (M+R)/2 e temperatura de ebulição para compostos olefínicos ramificados (4).

Para compostos olefínicos terminais que possuem uma ramificação (metil) (figura 5) observa-se que os valores de (M+R)/2 decrescem lentamente com o aumento do número de carbonos.

Para compostos olefínicos internos (figura 6) que possuem uma ramificação (metil) observa-se que os valores de (M+R)/2 para compostos com número de carbonos entre 4 e 6, mantêm-se aproximadamente constantes, bem como a temperatura de ebulição.

A figura 7 apresenta os valores de $(M+R)/2$ para compostos olefínicos com duas ramificações e a dupla ligação no carbono terminal.

composto	$(M+R)/2$	Teb ($^{\circ}C$)
1-DM-3,3 buteno-1	102,6	41,2
2-DM-2,3-buteno-1	92,0	55,6
4-DM-4,4-penteno-1	94,9	72,2
5-DM-2,3-penteno-1	91,7	97,2

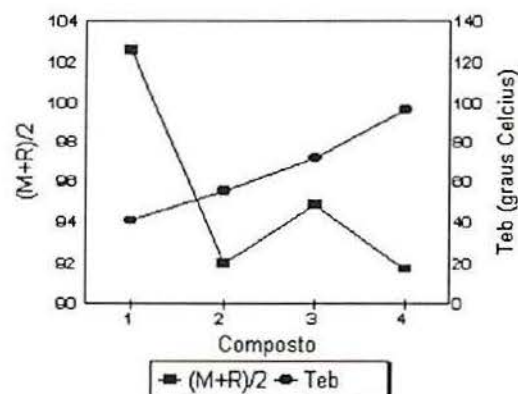


Figura 7- $(M+R)/2$ e temperatura de ebulição para compostos olefínicos com duas ramificações (4)

Os compostos com duplas ligações carbono-carbono terminais com duas ramificações (metil) (figura 7) possuem um índice de octanas elevado, valores estes entre 91,5 e 102,6.

Os índices de octanas das parafinas são sensíveis às ramificações, com pouca diferença entre os valores de MON e RON, as olefinas correspondentes são menos sensíveis mas com diferenças substanciais entre os valores de MON e RON. Podemos ilustrar por algumas olefinas com 6 átomos de carbono tomadas como exemplo:

	RON	MON
n-hexano	25	26
metil-2pentano	73	74
dimetil 2,3 butano	104	94
hexeno-2	93	81
hexeno-3	94	80
metil-2 penteno-1	95	79
metil-4 penteno-1	96	81
metil-2 penteno -2	98	83
metil-4 penteno-2	99	89
dimetil 2,3 buteno-2	97	81
dimetil 2,3 buteno-1	101	83

Mas o valor absoluto do índice de octanas não é a única grandeza a ser levada em conta. Na realidade o "índice de mistura" das diferentes classes de hidrocarbonetos (aromáticos-parafinas-cicloparafinas-olefinas) não varia linearmente com a composição. Assim a adição de quantidades moderadas de olefinas a uma base combustível constituída de aromáticos e parafinas por exemplo, aumenta o RON além da simples proporcionalidade ("índice de mistura" positivo) e diminui o MON ("índice de mistura" negativo)

A realização deste estudo, sobre as propriedades dos materiais visados como aditivos apesar do volume limitado de dados disponíveis na literatura, permitiu-nos obter correlações para as famílias dos compostos parafínicos e olefínicos possibilitando a escolha dos materiais que apresentam maior interesse tecnológico para serem usados como componentes para aumentar o índice de octana da gasolina.

Levando-se em consideração os parâmetros $(M+R)/2$, temperatura de ebulição e número de carbonos previamente definidos, o que observa-se nestas correlações é que:

-os compostos parafínicos lineares e ramificados apresentam pouco interesse, pois, em geral, para os valores de $(M+R)/2$ desejados, o número de carbonos e a temperatura de ebulição estão fora da faixa desejada, com excessão do 2,3 dimetil butano , 2,2 dimetil butano e o 2,2 dimetil pentano que se enquadram nos valores desejados;

-os compostos olefínicos lineares não servem para o propósito de serem usados como aditivos para gasolinas pois a partir de compostos com o número de carbonos igual a 5 os valores de $(M+R)/2$ não se enquadram na faixa admitida ($(M+R)/2 > 90$);

-os compostos olefínicos com uma ou duas ramificações terminais e internos com número de carbonos entre 5 e 7 estão dentro da faixa de interesse, ou seja, possuem valores de $(M+R)/2$ superiores a 90 e temperatura de ebulição inferior a 200 °C.

A formulação dos combustíveis evoluiu muito "num espaço curto de tempo " e continua a evoluir. Pode-se tentar uma projeção das tendências gerais para o futuro, mesmo que este campo esteja em plena modificação.

2.2.1- OS COMBUSTÍVEIS ATUAIS

As gasolinas brasileiras (exceto a do Rio Grande do Sul) são misturas de nafta craqueada, nafta de destilação direta e etanol.

A proporção de nafta de destilação direta (leve, ponto final 160 °C, com 3 a 4 % de aromáticos) varia de 0 a 55% .

A nafta craqueada é uma mistura de 40-50 % de olefinas, 20-25% de aromáticos e o restante saturados.

No Rio Grande do Sul a gasolina contém 13% de MTBE e uma octanagem MON > 82, enquanto que no resto do país o MON=80.

2.2.2- OS COMBUSTÍVEIS REFORMULADOS

A modificação mais importante se refere à diminuição do teor de aromáticos, que deverá ser sem dúvida inferior a 25% (benzeno < 0,8%) e em olefinas que não deverá passar os 10%, estes são acusados de favorecerem a formação de ozônio a nível do solo e de gerar diolefinas no gás de escapamento; as olefinas visadas serão principalmente os pentenos e a um grau menor os hexenos. Quaisquer que sejam os combustíveis reformulados eles conterão mais parafinas (alquilados e isomerizados) e éteres que os combustíveis atuais.

Por consequência devemos pensar na transformação necessária dos dímeros das olefinas em parafinas ou em éteres. É por isso que a taxa de ramificação do esqueleto hidrocarbonado e o grau de substituição das duplas ligações que não tinham um papel tão importante quando as olefinas podiam ser adicionadas diretamente no combustível, se tornam preponderantes para um combustível reformulado:

Se os dímeros devem ser hidrogenados é necessário que a taxa de ramificação média seja a mais elevada possível e deve-se evitar sobretudo os isômeros lineares.

Se eles devem ser eterificados, é necessário que a dupla ligação se situe sobre um carbono terciário.

Em todos os casos é preferível obter-se boas seletividades em dímeros, salvo se, como em certos processos DIMERSOL atuais, os trímeros acharem um uso petroquímico.

2.3- AS REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO E OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Durante muitos anos a oligomerização das olefinas era essencialmente produzida à partir da catálise ácida, líquida ou sólida. Apesar de seu interesse econômico ligado ao baixo custo dos catalisadores e de sua insensibilidade às impurezas, a oligomerização catiônica tem hoje em dia um uso limitado, seu maior inconveniente é sua baixa seletividade e baixa atividade para as olefinas lineares. Os compostos organometálicos da série principal (alumínio , potásio) conduzem a seletividades interessantes, mas sua baixa reatividade limita seu emprego a sínteses específicas como por exemplo a dimerização do propeno em metil-4 penteno-1 ou a oligomerização do eteno em alfa-olefinas.

Os catalisadores a base de metais de transição (homôgeneos ou heterogêneos) apresentam um espectro de atividade e de seletividade bem mais estendido. Esta seletividade recobre vários aspectos:

- o grau de oligomerização ou número de unidades monoméricas que formam a cadeia ;
- a regioseletividade do encadeamento;
- a posição da dupla ligação.

Além disso é muito importante definir exatamente as condições de obtenção das seletividades porque elas podem ser parcialmente ou totalmente mascaradas por artefatos ligados a reações consecutivas.

De um ponto de vista prático nos podemos classificar os catalisadores de oligomerização em três categorias:

- os que oligomerizam o eteno, o propeno, os n-butenos em misturas de dímeros, trímeros e tetramêros de estruturas variadas (cabeça-cabeça, cabeça-calda, calda-calda) e que deslocam a posição da dupla ligação carbono-carbono nos reativos e nos produtos;

-os que oligomerizam o eteno em olefinas lineares e alfa (distribuição de Schulz-Flory);

-os que são altamente seletivos em dímeros, essencialmente alfa-olefinas.

Este comportamento é evidentemente ligado aos mecanismos de reação que nós iremos discutir.

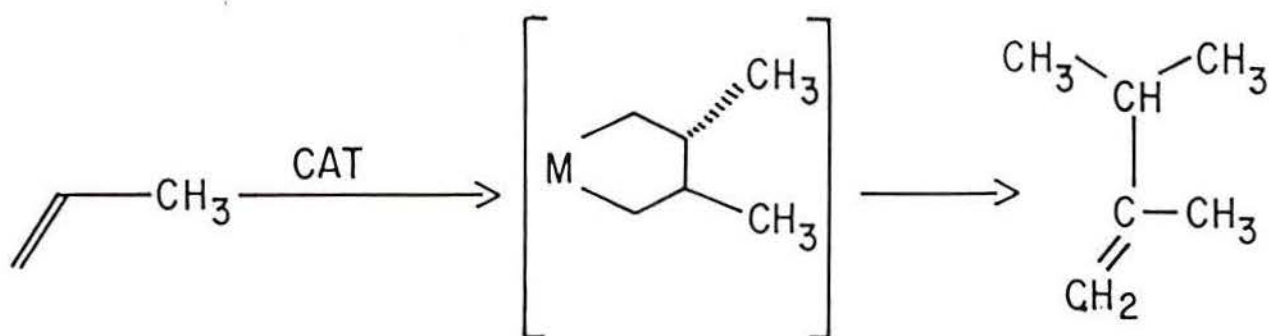
2.3.1- MECANISMOS

Para reações de oligomerização catalisadas por complexos de metais de transição dois mecanismos são aceitos: (5)

- Apresentando como intermediário um complexo metal-hidreto M-H;
- Apresentando como intermediário um complexo metalacíclico.

O mecanismo envolvendo um complexo metal- hidreto é amplamente aceito para explicar as reações de oligomerização catalisadas por complexos de metais de transição (5).

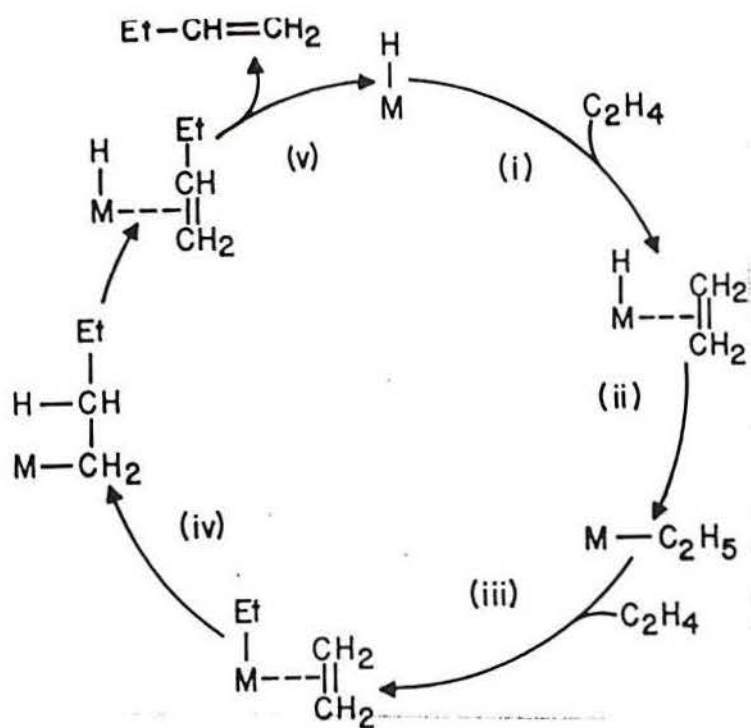
O mecanismo envolvendo um complexo metalacíclico é proposto para alguns casos como a dimerização seletiva do propeno a 2,3 dimetil buteno-1, conforme apresentado no esquema 1 (6).



Esquema 1- Dimerização do propeno (6).

Este mecanismo deve ser considerado para reações de oligomerização onde se observa a formação paralela de ciclobutano, ou em sistemas de oligomerização do eteno conduzindo a buteno-1.

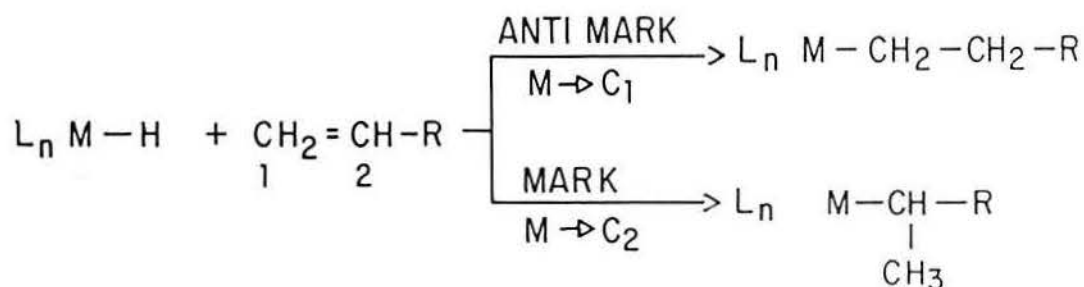
Merece maior atenção o mecanismo tendo como intermediário um complexo metal-hidreto, que é apresentado no esquema 2 usando como exemplo a dimerização do eteno catalisada por complexos de níquel (7).



Esquema 2- Mecanismo de dimerização do eteno catalisada por complexo metal-hidreto (7).

Na etapa inicial do ciclo tem-se (i) a coordenação da olefina a um sítio de coordenação livre do metal seguida pela (ii) reação de deslocamento 1,2 resultando em um complexo etilmetal que na sequência de (iii) nova coordenação de eteno e (iv) novo deslocamento 1,2 gera um complexo butil metal. O deslocamento 1,2 leva ao crescimento da cadeia (etapa de propagação). A formação de buteno-1 ocorre por uma (v) β - eliminação (etapa de eliminação) e o complexo metal-hidreto é regenerado.

Para olefinas não simétricas (aquelas que são constituídas por grupamentos alquil diferenciados ligados nos carbonos da dupla ligação) há dois modos possíveis de adição da olefina à ligação M-H, chamados de adição Markownikov e antiMarkownikov (esquema 3) (5). Na sequência do ciclo, a adição da olefina se faz sobre o intermediário M-C (representado M-Et depois do passo (iii) do esquema 2) A direção desta adição é que determina se os produtos serão lineares ou ramificados (5).



Esquema 3-Modos de adição de M-H ou M-C à dupla ligação carbono-carbono (5).

As reações de oligomerização são significativamente influenciadas pelos ligantes, pelas condições da reação e pela natureza do metal. Metais de transição do grupo 10 (5) favorecem a β -eliminação, assim, observaremos preferencialmente dimerização e oligomerização. Em contraste com os metais dos grupos 4 a 6, onde prevalece a propagação, encontraremos principalmente catalisadores de polimerização (5).

Deve ser assinalado que em reações catalisadas por metais de transição observa-se que a maioria dos catalisadores são ativos em isomerização de posição de dupla ligação carbono-carbono na cadeia (5).

A seguir apresentaremos alguns sistemas catalíticos importantes.

2.3.2. CATALISADORES

Uma larga faixa de reações são catalisadas por complexos de metais de transição (8)

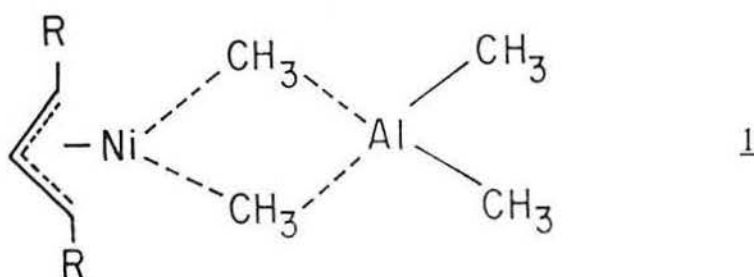
Em 1938 surgiu o "processo oxo" ou hidroformilação, que consiste na reação de olefinas com monóxido de carbono e hidrogênio para formar aldeídos usando um complexo de cobalto como catalisador (9). Muitos outros processos surgiram usando complexos de metais de transição como catalisadores, podemos citar o processo Wacker (oxidação do eteno a acetaldeído, usando como catalisador um complexo de paládio) (10), a ciclooligomerização do acetileno (11) e dienos conjugados (12) empregando catalisadores a base de níquel, a polimerização (13) e oligomerização (14) de olefinas com catalisadores tipo Ziegler-Natta a base de titânio e zircônio, o processo Dimersol do IFP (Instituto Francês do Petróleo) (15), que dimeriza propeno a hexenos com alto número de octanas, o processo SHOP da SHELL (oligomerização do eteno) (16) ambos com níquel, o processo ALFABUTOL do IFP que dimeriza seletivamente eteno a buteno-1 com titânio (17).

Devido ao grande interesse econômico e acadêmico nos sistemas catalíticos de oligomerização de olefinas usando metais de transição, acumulou-se uma vasta literatura sobre o assunto, incluindo diversas revisões bibliográficas exaustivas (5,18,19). Apresentaremos a seguir alguns sistemas catalíticos baseadas em complexos de metais do grupo 10 da tabela periódica, dando principal atenção aos catalisadores de níquel para dimerização e oligomerização do eteno e propeno, principais reações na ótica de nosso estudo.

2.3.2.1 - GRUPO 10

Os sistemas catalíticos de níquel constituem a família de catalisadores mais importantes para a dimerização de olefinas, porque este é um metal que alia alta atividade, seletividade no encadeamento das unidades constituintes e baixo preço (19). Devido a estas vantagens muitas pesquisas foram e são realizadas na dimerização e oligomerização de olefinas catalisadas por complexos de níquel. Como será visto adiante os processos industriais de produção seletiva de olefinas superiores de maior importância empregam catalisadores solúveis a base de metais de transição, destacando-se sempre os complexos de níquel como os mais empregados.

A descoberta do "Efeito Níquel" representou o ponto inicial para o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler (18,20). A base para o esclarecimento deste efeito foi fornecida por estudos na redução de compostos de níquel por compostos organoalumínio, na existência de hidretos de níquel, e a interação entre níquel (0) e ácidos de Lewis (19). A formação de sistemas com ligações multicentro como em 1 envolvendo compostos de trietilalumínio e átomos de níquel tem sido mostrados a partir destes estudos.



Este sistema reage com eteno para dar butenos.

Em 1966 e 1967 surgiram, quase que simultaneamente várias publicações a respeito da dimerização do eteno, na Alemanha com Ewers (19-21), Wilke e Bogdanovic (19-22), na França com Chauvin (19,23) e na USSR com Feldblyum e colaboradores (19,24,25).

Ewers usou um sistema catalítico homogêneo com alta atividade, preparado pelo tratamento de $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\pi\text{-alil})_2$, ou $\text{Ni}(\pi\text{-alil})\text{Cl}$ com cloreto de dialquilalumínio em tolueno.

Wilke e colaboradores descreveram a dimerização do eteno com complexos cloreto de $(\pi\text{-alil})\text{Ni}$ juntamente com ácidos de Lewis e fosfinas terciárias.

Chauvin e colaboradores (23) apresentaram um sistema $\text{Ni}(\text{acac})_2$ EtAlCl_2 efetivo para a dimerização do eteno.

A tabela 3 lista uma variedade de catalisadores com metais do grupo 10. Com estes catalisadores produtos lineares e ramificados são passíveis de obtenção. Além de dímeros, oligômeros pesados são formados (5). Observamos que os catalisadores de paládio conduzem principalmente a n-hexenos, mas as conversões são muito baixas (26).

Tabela 3- Oligomerização do eteno e propeno por catalisadores Ziegler-Natta.

CATALISADOR	REATIVO	PROD. PRINCIPAIS	REF.
Ni(acac) ₂ /Et ₂ AlOEt	eteno	buteno+hexeno	27
Ni(acac) ₂ /Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /PR ₃	eteno	buteno-2	28-30
NiX ₂ /Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /PR ₃	eteno	buteno-2+hexeno	31-37
Ni(PR ₃) ₄ /EtAlCl ₂	eteno	buteno-2+hexeno	34
NiX(η ³ -C ₃ H ₅)/ac. Lewis	eteno	buteno2+hexeno	35
NiX(η ³ C ₃ H ₅)(PR ₃)/Et ₃ Al ₂ Cl ₃	eteno	buteno-2	36
(NiX(Ar)(PPh ₃) ₂)/BF ₃ OEt ₂	eteno	buteno-2	37-38
(PdCl(C ₆ H ₆) ₂ /Al ₂ Cl ₆	eteno	buteno-2	39
Pd(picolato) ₂ /EtAlCl ₂	propeno	n-hexenos	26
NiX ₂ /R _x AlCl _y	propeno	metil-pent. e hexenos	32
Ni(acac) ₂ /Et ₂ AlCl/H ₂ O	propeno	metil-pentenos	40
Ni(acac) ₂ /Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /PCy ₃	propeno	2,3 dimetil-butenos	41
[NiCl ₃ (PR ₃)](PR ₃ R')/Et ₃ Al ₂ Cl ₃	propeno	2,3 dimetil-butenos	42
(NiX(η ³ -C ₃ H ₅)L)/Et _{3-x} AlCl _x	propeno	2,3 dimetil-butenos	43

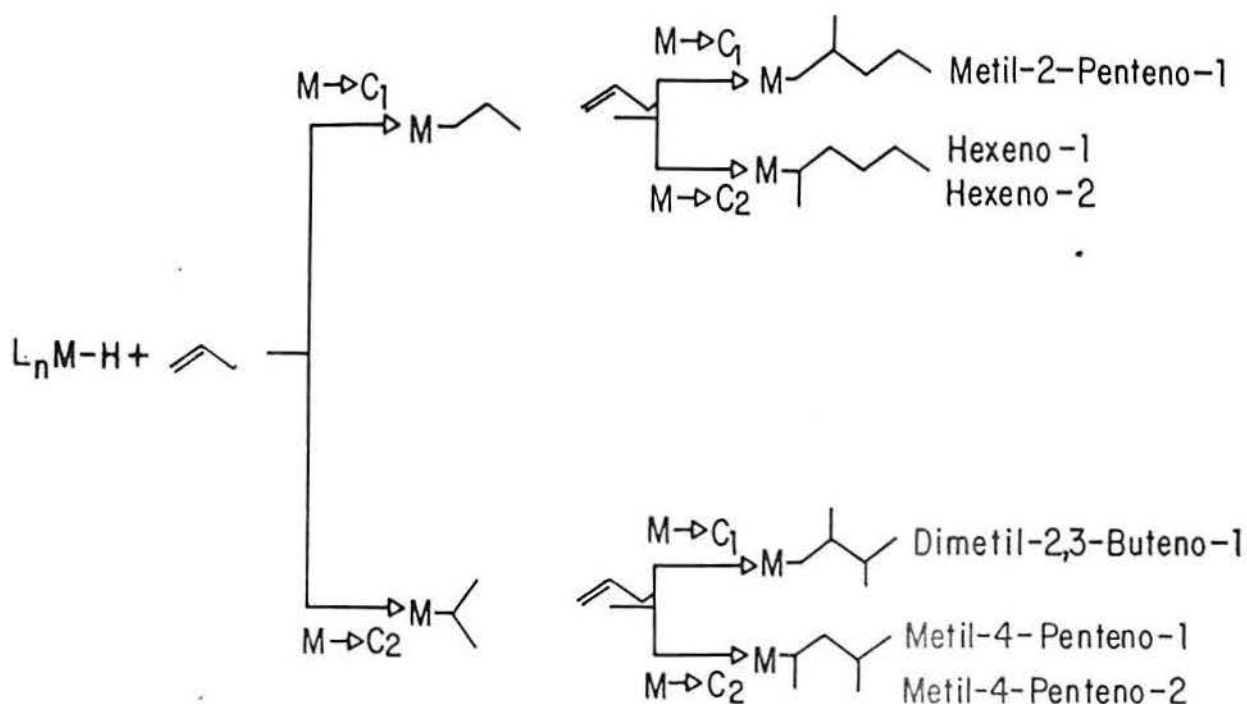
A partir da tabela 3 , verifica-se que há um grande número de compostos de níquel ativos na oligomerização, mostrando sua versatilidade e a grande gama de produtos que podem ser obtidos.

Fosfinas podem alterar a razão de dimerização versus oligomerização, nas reações do eteno e modificar drasticamente a distribuição dos produtos na dimerização do propeno (42,44,45). Bogdanovic (44,45) descreveu que um catalisador modificado por P(tBu₃) (P:Ni=1:1) produz os mesmos oligômeros do eteno que um catalisador sem fosfinas, juntamente com uma pequena quantidade de polímeros. Usando excesso de P(tBu₃) a formação de oligômeros leves desaparece e polietileno é formado. A quantidade de oligômeros leves do eteno aumenta com o decréscimo do tamanho do ligante fosfina usado. Com a trimetilfosfina , somente dímeros são formados.

A adição de fosfinas a catalisadores de Ni/Al tem duas importantes funções:

- melhorar a atividade do sistema catalítico;
- influenciar a distribuição de produtos;

A influência dos ligantes fosfina sobre a distribuição de produtos nas reações de dimerização do propeno foi extensivamente estudada por Bogdanovic e colaboradores (44,45). O esquema apresenta o mecanismo proposto para a dimerização do propeno (45).



Esquema 4 - Mecanismo para a dimerização do propeno (45).

No primeiro passo da reação um hidreto de níquel adiciona-se à dupla ligação do propeno conduzindo a dois intermediários: um complexo propilníquel e um complexo isopropilníquel. Esses dois complexos podem reagir com o propeno por inserção da dupla ligação carbono-carbono na ligação metal-carbono, resultando em quatro intermediários mostrados no esquema 4 . Por reação de β -eliminação a partir destes compostos obtém-se : metil-4 penteno-1, metil-4 penteno-2 cis e trans, dimetil-2,3 buteno-1 e metil- 2 penteno-1.

A tabela 4 (5) apresenta a relação dos produtos reacionais obtidos por dimerização do propeno para sistemas catalíticos a base de níquel ($\text{NiX}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3/\text{ligante}$) a -20°C e 1 bar envolvendo diferentes fosfinas, permitindo avaliar as proporções dos caminhos reacionais envolvidos mostrados no esquema 4.

Tabela 4- Influência de fosfinas na dimerização do propeno catalisada por sistemas a base de níquel.

Fosfina	n-hexenos %	metil-2 pentenos %	Dimetil-2,3 butenos %	Direção da propeno p	adição do q
-	19.8	76.0	4.2	-	-
Ph ₃ P	21.6	73.9	4.5	25:75	18:82
Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂	12.2	83.0	4.7	21:79	13:87
PMe ₃	9.9	80.3	9.8	15:85	15:85
PEt ₃	9.2	69.7	21.1	17:83	29:71
PBz ₃	6.7	63.6	29.2	22:78	44:55
Cy ₂ P-PCy ₂	4.4	46.5	49.2	18:82	62:38
PCy ₃	3.3	37.9	58.8	26:74	83:17
PiPr ₃	1.8	30.3	67.9	20:80	86:14
EtP(tBu) ₂	0.6	22.3	77.0	20:80	97:3
(iPr) ₂ P(tBu)	0.1	19.0	80.9	15:85	97:3
(iPr)P(tBu) ₂	0.6	70.1	29.1	69:31	98:2

Para explicar o efeito da fosfina sobre a seletividade da reação de dimerização do propeno, Bogdanovic e colaboradores (5,45) calcularam o modo de inserção para os dois passos (ver esquema 4) a partir da distribuição de produtos observados. Considerando que a reatividade para inserção do propeno em uma ligação n-propilníquel seja a mesma que em uma ligação isopropilníquel, e supondo que os produtos metil-pentenos não se isomerizam, esses autores definiram os termos p e q seguindo o esquema já mencionado como segue:

(a) Primeiro passo: Ni-H + C=C-C

$$p = \frac{\text{inserção anti-Mark (C1)}}{\text{inserção Mark (C2)}} = \frac{\%M2P1 + H1 + H2}{\%DM2,3B + \%M4P1 + M4P2}$$

(b) Segundo passo: Ni-C₃H₇ + C=C-C

$$q = \frac{\text{inserção anti-mark (C1)}}{\text{inserção Mark (C2)}} = \frac{\%M2P1 + \%DM2,3B}{\%H1 + H2 + \% M4P1 + M4P2}$$

M2P1 = Metil-2 penteno-1

M4P1+2 = Metil-4 penteno-1

DM2,3B = Dimetil-2,3 buteno

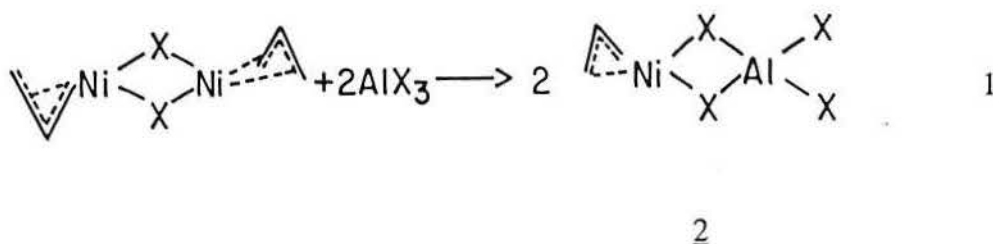
H1+2 = Hexeno-1 + Hexeno -2

Como podemos observar na tabela 4 o valor de p(20:80) é quase invariável para uma grande faixa de fosfinas. Isto significa que o primeiro passo geralmente não é influenciado pelas fosfinas, prevalecendo a inserção do tipo Markownikov do mesmo modo que para catalisadores livres de fosfinas. Entretanto com iPrP(tBu)₂ a situação é variada e a inserção anti-Markownikov predomina (5). Bogdanovic e colaboradores (45) explicam este efeito pelo alto impedimento estérico dos ligantes envolvidos, que pode ser vista facilmente uma vez que a adição formando n-propilniquel é estericamente menos impedida.

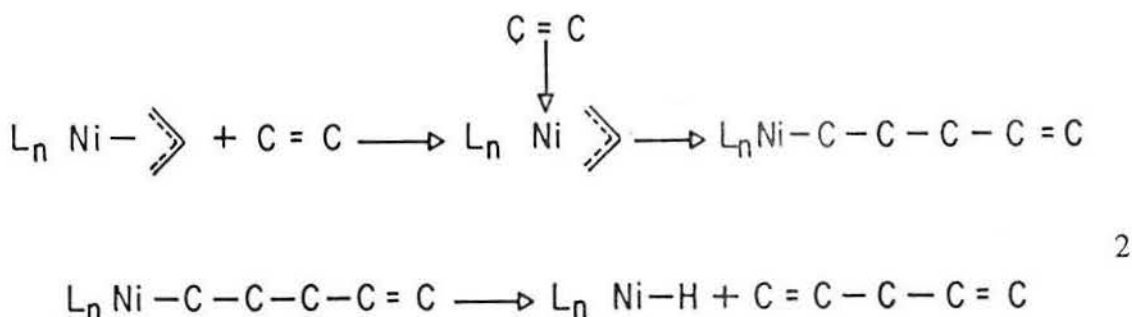
A seletividade durante o segundo passo (ver esquema 4) depende das características das fosfinas empregadas. O fator q, que mede tal controle em termos de tipo de inserção, tem um valor que varia entre 18 e 98 % para um processo anti-Markownikov (Ni-C1) quando se passa da trifenilfosfina para a dibutilisopropil fosfina.

Deve ser salientado que o controle de seletividade pela adição de fosfina só atinge o segundo passo , ficando o primeiro determinado pela estabilidade dos fragmentos alquil:propil (20%) e isopropil (80%). A literatura descreve os dois passos como sujeitos respectivamente , a controle eletrônico (do ligante alquil) e controle estérico (do ligante fosfina).

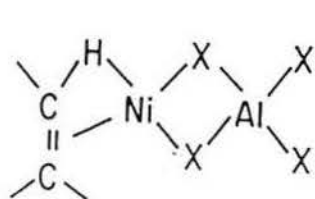
Entre os sistemas catalíticos ativos em dimerização do eteno, os haletos de η^3 -alilníquel combinados com os haletos de organoalumínio são de longe os mais ativos (5). Wilke e colaboradores do Instituto Max Plank, em Mulheim, desenvolveram a química de tais compostos que discutiremos a seguir. O bis-haleto de η^3 -alilníquel vai reagir com haletos de alquilalumínio para formar o precursor 2 (equação 1).



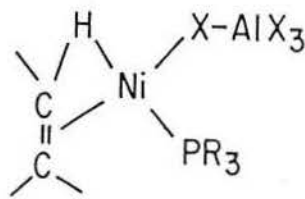
Em contraste com o haleto de η^3 -alilníquel o composto 2 é extremamente ativo para dimerização do eteno e propeno até mesmo em temperaturas de -60°C . O complexo 2 possui sítios de coordenação livres os quais serão bloqueados se 2 mols de um doador de elétrons (base de Lewis) por mol de níquel for colocado no sistema, e este se tornará inativo. Entretanto se um mol de fosfina for colocada no sistema, este permanece altamente ativo e tem sua seletividade modulada. As espécies Ni-H podem ser formadas inserindo-se o eteno no grupo η^3 -alil seguido pela eliminação dos dienos com 5 átomos de carbono (equação 2) (44).



Para os catalisadores sem fosfina e para os modificados com fosfinas as seguintes espécies ativas 3 e 4 tem sido propostas (44).



3

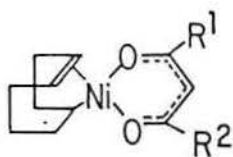


4

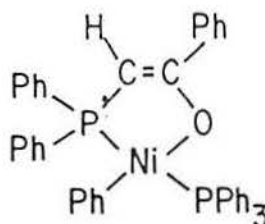
Como já foi mencionado, a maioria dos catalisadores descritos aqui são ativos em isomerização da posição de dupla ligação carbono-carbono na cadeia e portanto os materiais produzidos nestas reações podem ser muito complexos. Além disso a cooligomerização dos produtos gerados aumenta o número de oligômeros altamente ramificados.

Bogdanovic e colaboradores (43) descreveram um sistema catalítico para a dimerização do propeno em presença do sistema catalítico $((\eta^3\text{-alil})\text{Ni Br})_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{PCy}_3$. Uma frequência de rotação de 230 s^{-1} foi medido a -55°C e extrapolada para 60000 s^{-1} a temperatura ambiente.

Keim e colaboradores (46) descreveram que os complexos 5 e 6 são catalisadores muito ativos para a oligomerização do eteno. O complexo 5 conduz a produtos com linearidade de até 80% na fração C8.



5



6

O complexo **6** converte eteno a α -olefinas possuindo 99% de linearidade (47), chegando a atividades de 10 000 mól de eteno por mol de catalisador. A distribuição dos produtos pode ser mudada pela variação de pressão ou pela adição de fosfinas PPh₃, este efeito pode ser visto na tabela 5 (48,49).

Tabela 5- Oligomerização do eteno por complexos ilídeos de fósforo: - controle do valor de β pela adição de trifenilfosfina.

Ph ₃ /Ni (molar)	valor de β	atividade (mol de C ₂ H ₄ reagido /mol de Ni)
complexo puro	0,3	4700
0,2	0,8	4050
1	2,0	3450
2	4,0	2250
4	7,4	1100
6	8	1050
10	9	280

β = vel. de terminação / velocidade de propagação.

Fonte = ref. 48,49

A combinação de complexos catiônicos de níquel com compostos alquilalumínio resulta em catalisadores ativos na dimerização de olefinas. Oligômeros ou polímeros de eteno são também obtidos com espécies catiônicas (50).

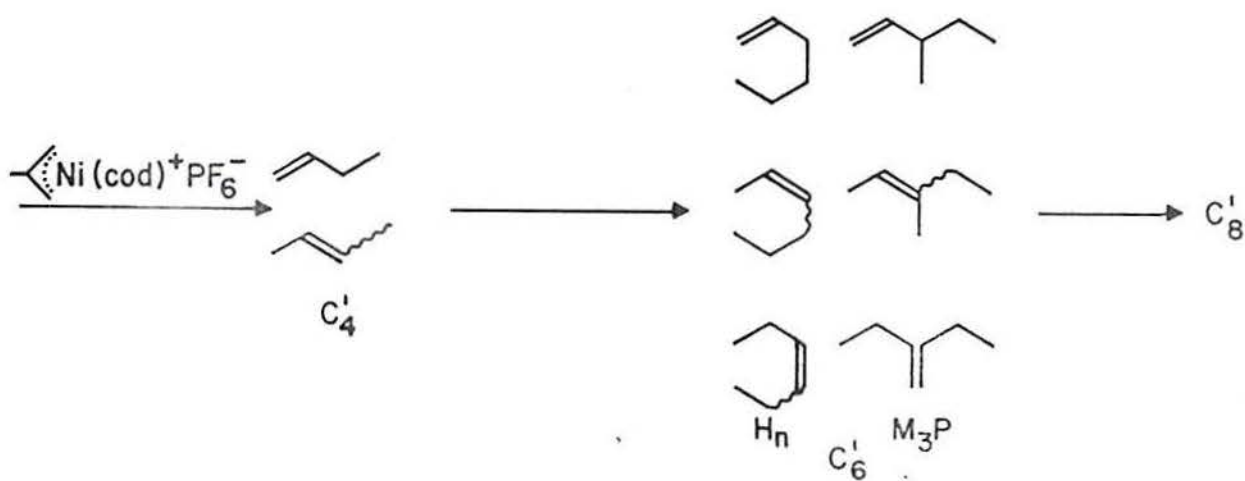
Os complexos catiônicos do tipo $(Ni(\eta^3\text{-alil})Ln)^+$ são ativos na dimerização do eteno, sendo que a atividade e seletividade variam em função da natureza do ligante utilizado (51).

A atividade catalítica de $Ni(\eta^3\text{-metalil (COD))PF}_6$ com um sal de tris (3-sulfofenil) fosfina foi publicado como sendo $0,07\text{ s}^{-1}$ e a seletividade em butenos 96% com 76% para buteno-1 (52).

A dimerização do eteno por $(\text{NiBr}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{P}_2)$ e por $(\text{Ni}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{NCMe})\text{P}_2)\text{BF}_4$ (onde P= fosfinas) mostra que os complexos iônicos são sempre mais ativos que os complexos neutros para a mesma fosfina e que somente dímeros são formados com alta seletividade para buteno-1 (90%). (53).

No Laboratório de Reatividade e Catálise desenvolveu-se a síntese e estudo do comportamento catalítico do complexo $(\text{Ni}(\text{MeCN})_6)(\text{BF}_4)_2$ combinado com trietilalumínio na oligomerização do eteno. O sistema conduz essencialmente a dímeros (54).

Os complexos alil-catiônicos de níquel produzem principalmente butenos e hexenos (esquema 6). A pressões de eteno de 10 atm temperatura de 20°C obtém-se frequências de rotação superiores a 80 s^{-1} , correspondendo a uma produção de 137 Kg de olefinas por grama de níquel/hora (55).



Esquema 5 - Oligomerização do eteno (55).

2.3.3- A DIMERIZAÇÃO INDUSTRIAL

Os sistemas catalíticos usados industrialmente em oligomerização de olefinas são ainda relativamente limitados. Descreveremos nesta revisão bibliográfica os processos Dimersol e Alfabutol do Instituto Francês do Petróleo (IFP), e o processo SHOP da SHELL.

2.3.3.1-DIMERSOL

É um processo de dimerização de olefinas leves, operado em fase líquida. Baseado em sistema catalítico do tipo Ziegler composto de um derivado de um metal de transição (o níquel) ativado por um redutor organoalumínio. O sistema catalítico é dito homogêneo pois os reativos, os produtos e o catalisador são solúveis entre si e constituem uma só fase líquida (56,57,58).

O Dimersol é um dos primeiros exemplos deste tipo de catálise que foi aplicado comercialmente na indústria de refinação (57), com 25 plantas em funcionamento e uma produção total de 3 milhões de toneladas por ano.

O processo Dimersol, e suas variantes, permite a obtenção de misturas de hexenos com alto índice de octanagem, compostos usados como aditivos para gasolina, ou heptenos e octenos, a partir da dimerização seletiva do propeno ou da co-dimerização do propeno com o buteno (15).

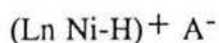
A tabela 6 apresenta as diferentes versões do processo Dimersol (57).

Tabela 6 - Diferentes versões do Dimersol.

	CARGA	PRODUTO	INDUSTRIA	CATALISA-DOR
DIMERSOL G	C ₃ FCC C ₃ SC	gasolina	refinaria	Ni
DIMERSOL X	C ₄ SC	octeno	petroquímica	Ni
DIMERSOL E	FUEL- GAS FCC	gasolina	refinaria	Ni

A seletividade está relacionada com a importância relativa da reação de terminação (β -eliminação) em relação a reação de crescimento (deslocamento 1-2).

A espécie ativa pode ser definida como (57,58)



Onde A é um ânion que deriva de um ácido de Lewis e L é um ligante que pode ser:

- um monômero ou um dímero;
- um solvente;
- um modificador contendo um heteroátomo capaz de se coordenar sobre o níquel.

Quanto a natureza dos produtos obtidos (57,58) no caso do propeno foi constatado que há dois tipos de produtos: os produtos primários formados diretamente dentro da reação e os produtos que provêm de sua isomerização. Neste caso obtêm-se três estruturas de hidrocarboneto, como mostrado na tabela 7 . E necessário salientar que a reação de dimerização é altamente seletiva e que não se observa a formação de diolefinas, nem isomerização de estrutura, constituindo esta uma vantagem importante com relação a catálise catiônica.

Dependendo do tipo de alimentação utilizado no processo Dimersol, isto é, propeno, mistura propeno-buteno ou butenos, são obtidas as estruturas expostas na tabela 7 (57,58).

Tabela 7 - Estrutura dos produtos Dimersol

ALIMENTAÇÃO	PRODUTOS	PERCENTAGEM
HEXENOS	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	73 %
	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	8 %
	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	19 %
HEPTENOS	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	17 %
	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \end{array}$	25 %
	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	43 %
	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	15 %
OCTENOS	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	58 %
	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	35 %
	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	6 %

O efeito da temperatura sobre a atividade deste catalisador é mostrado na figura 8 (57,58). Foi constatado que há uma competição entre a ativação normal pela temperatura e a destruição térmica do catalisador.

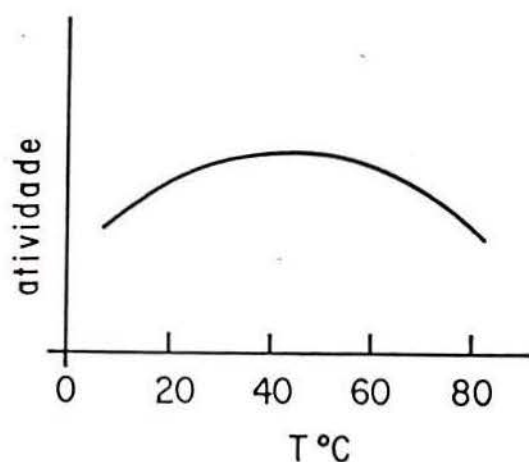


Figura 8 - Efeito da temperatura (57,58)

Quanto à influência da olefina foi constatado que o propeno reage mais rapidamente sobre ele mesmo que sobre n-buteno. Isto resulta que o rendimento máximo em heptano é obtido com concentrações estacionárias com baixo nível em propeno para contrabalançar a reatividade fraca do n-buteno.

As impurezas tem uma influência importante sobre a atividade do catalisador, uma vez que as concentrações deste são muito pequenas, ocorrendo "envenenamento" mesmo a concentrações bem baixas resultando em abaixamento na atividade (56,57,58)

Os contaminantes podem ser classificados em dois grupos:

- Os hidrocarbonetos;
- Os produtos polares.

Os hidrocarbonetos saturados são completamente inertes dentro da reação de dimerização e agem somente como diluente, influenciando indiretamente a atividade do catalisador.

As diolefinas e os acetilenos são realmente "venenos" porque reagem com a espécie ativa dando complexos estáveis e não ativos.

Os produtos polares como a água e o álcool reagem com o composto alquil-alumínio e o decompõe por hidrólise.

As bases de Lewis (por exemplo os éteres) modificam a acidez de Lewis do meio diminuindo a atividade catalítica.

A figura 9 mostra o diagrama do processo Dimersol para a produção de hexenos com alto índice de octanagem.

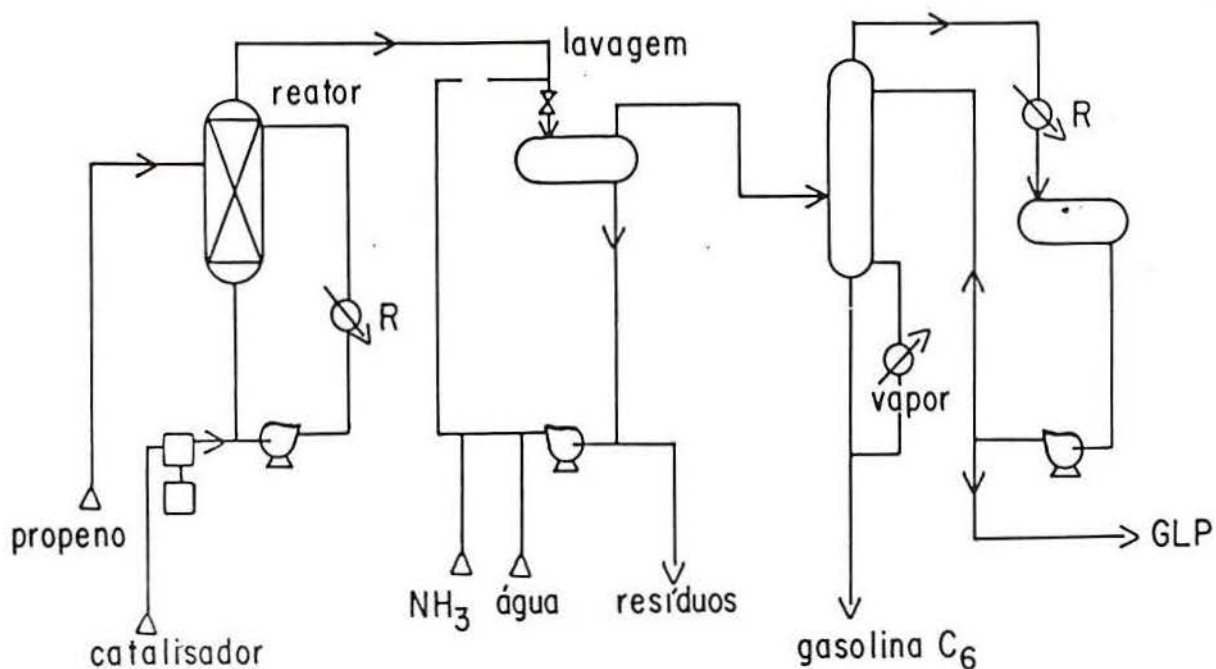


Figura 9 -Dimersol para hexenos (15)

A adição do catalisador (complexo de níquel e alquilalumínio) é feita continuamente em baixas concentrações, sendo este destruído imediatamente após a saída do reator pela adição de vapor de amônia. A lavagem do produto é feita com água visando a extração dos componentes inorgânicos. Logo após, o produto é destilado através da coluna de destilação onde o GLP (composição depende da matéria prima) sai pelo topo. Nesta etapa o produto C_6 já poderá ir diretamente para o pool de combustível.

As tabelas 8 e 9 mostram as propriedades e composição do hexeno Dimersol para gasolina.

Tabela 8- Propriedades do hexeno Dimersol (15)

densidade	0,686
destilação ASTM	
inicial	133 °F
10%	136
50%	140
95%	320
final	370
residuo %	1
perda %	1
RON	97
MON	82

Fonte: ref. 15

Tabela 9 - Composição do hexeno Dimersol

Composição	Peso %
Metil-4-penteno-1	2,00
dimetil-2,3 buteno-1	4,00
metil-4-penteno-2cis	5,70
metil-4-penteno-2trans	31,35
metil-2-penteno-1	4,00
hexeno-1	traços
hexeno-3 cis+trans	3,40
metil-2-penteno-2	16,50
hexeno-2 trans	11,30
hexeno-2 cis	4,85
nonanos	13
pesados	2

Fonte: ref. 15

2.3.3.2- ALFABUTOL

O Instituto Francês do Petróleo (IFP) desenvolveu o processo Alfabutol, que consiste na dimerização seletiva do eteno a buteno-1. O processo usa um catalisador homogêneo a base de titânio (IV) onde reagente, produtos e catalisador são todos solúveis em uma mesma fase líquida (17,59).

Um mecanismo envolvendo um intermediário metalaciclopentano é indicado como o mais provável para a reação de dimerização (figura 10), uma vez que não se tem isomerização do buteno-1 formado e observa-se a formação de pequenas quantidades de n-butano e butadieno.

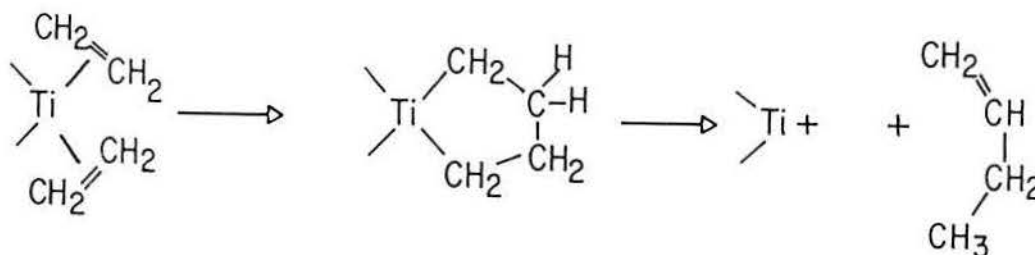


Figura 10 - Mecanismo de dimerização envolvendo um composto metalacíclico (59)

O passo principal é a complexação de duas moléculas de etileno no átomo de titânio resultando em uma espécie titânio (IV) ciclopentano, a qual então decompõe em buteno-1 por transferência de um β -hidrogênio intramolecular (formalmente uma β -eliminação e uma eliminação redutiva).

O carácter cíclico do intermediário explica a alta seletividade para dímeros. A ausência de espécies H^+ assegura a alta seletividade para buteno-1 e a inexistência de isomerização para buteno-2.

A tabela 10 mostra a quantidade de outros componentes no produto (17).

Tabela 10- Quantidade de outros componentes no produto do processo Alfabutol (17).

PRODUTO	CONCENTRAÇÃO (ppm, peso)
buteno-2 cis + trans	< 200
isobuteno	< 5
butadieno (1,3 + 1,2)	< 5
n-butano + isobutano	< 1500
acetilênicos	< 5
eteno	1%
hexenos, ppm	< 1000

Fonte: ref. 17

Não se observa produto de dimerização de duas moléculas de buteno-1, mas este pode reagir com o eteno dando trímeros envolvendo um intermediário metalacíclico.

A cinética desta reação foi estudada, e foi constatado que a velocidade de reação principal de dimerização é muito maior que a da reação secundária de trimerização, sendo possível minimizá-la ajustando a conversão de eteno (figura 11) (17).

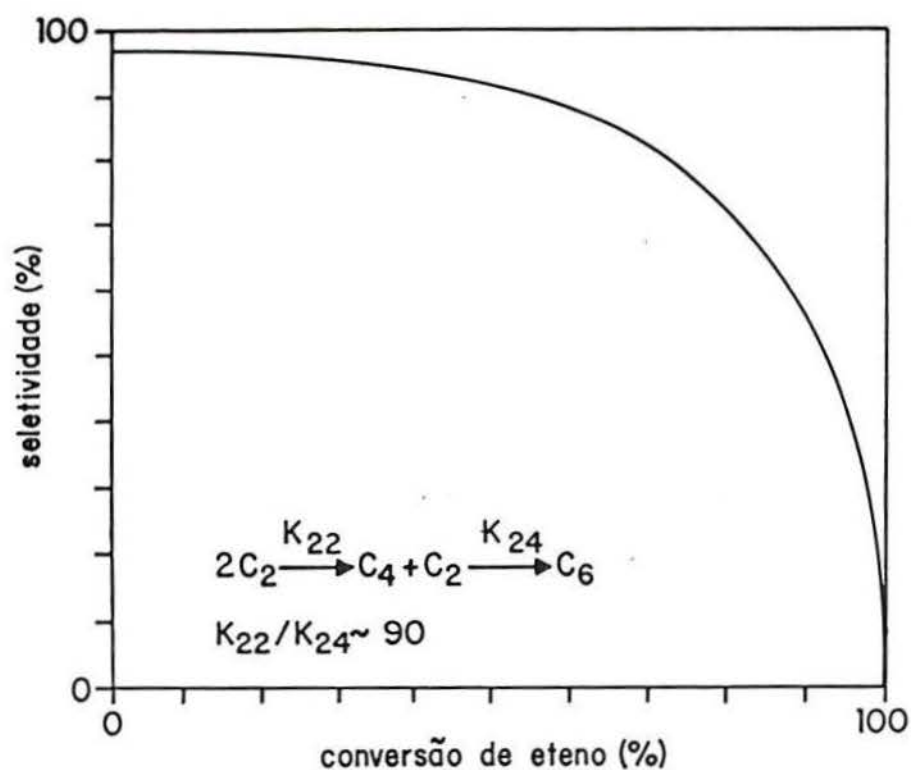


Figura 11 - Seletividade para buteno-1 versus conversão de eteno (17).

Os catalisadores Ziegler-Natta de titânio são principalmente conhecidos pela sua capacidade de polimerizar o eteno a material de alto peso molecular. Esta reação é inibida no sistema catalítico Alfabutol pela adição de agentes que estabilizam o complexo de titânio (IV)(17).

O processo Alfabutol é caracterizado por:(17)

- Baixas temperaturas de operação (50 a 60 °C), sem necessidade de aquecimento para iniciar a reação;

- Pressões de operação baixas, suficientes somente para manter os reagentes em fase líquida;
- Não há consumo de solvente.

A figura 12 (17) mostra o diagrama do processo. O eteno, em fase gasosa alimenta o reator (fase líquida) através de um distribuidor. A reação de dimerização ocorre em fase líquida com a adição contínua do catalisador a solução do reator.

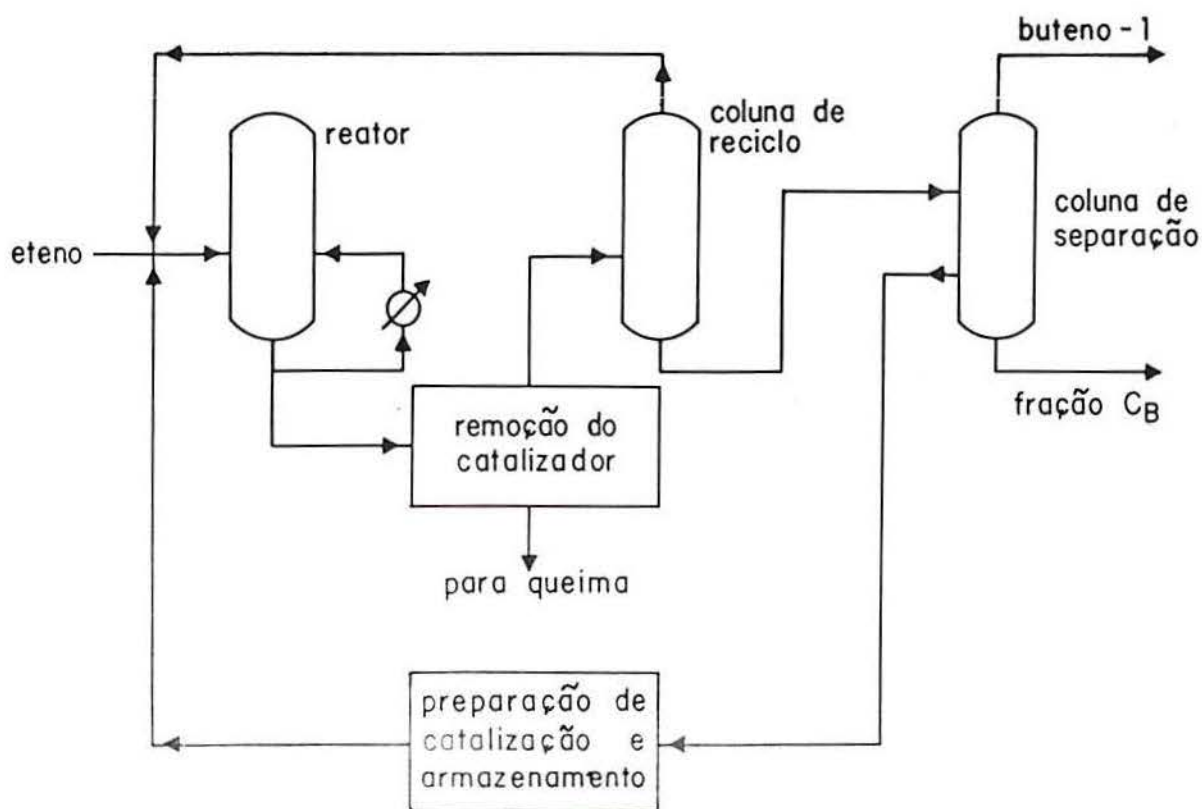


Figura 12 - Diagrama do processo Alfabutol (17).

Para a remoção do calor da reação é usado um sistema de refrigeração clássico com ar ou água fria. O produto é retirado pela base do reator contendo o catalisador utilizado. O catalisador é então removido do efluente, e os hidrocarbonetos vão para uma

coluna de separação. Neste ponto o eteno não convertido é reciclado para o reator e uma segunda coluna separa buteno-1 no topo e os oligômeros (predominantemente C₆) na base.

2.3.3.3- SHOP (Shel Higher Olefins Process) (60)

O Processo SHOP da SHELL produz alfa-olefinas lineares com número de carbonos par e uma mistura de olefinas internas com número par e impar de carbonos a partir de eteno. Este processo é baseado na sequência de três reações: oligomerização, isomerização e metátese (ou desproporcionamento).

O processo SHOP, produziu em 1991 um milhão de toneladas, sendo uma das maiores aplicações da catálise homogênea por um metal de transição, mais especificamente com o níquel (61).

A figura 13 mostra um esquema simplificado da produção de alfa-olefinas pelo processo SHOP.

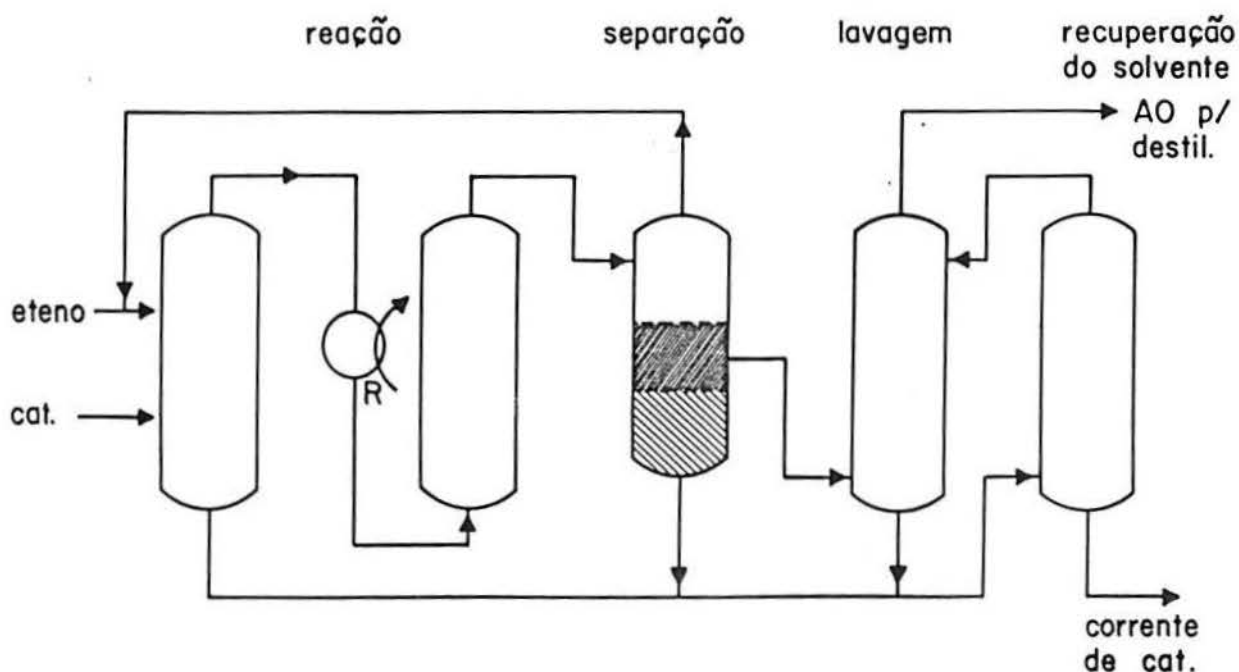


Figura 13 - Produção de alfa-olefinas.

O catalisador usado na oligomerização do eteno é do tipo quelato P O de níquel dissolvido em um solvente que é imiscível com as alfa-olefinas produzidas. O produto é separado da solução de catalisador e do excesso de eteno. O eteno e o catalisador são reciclados, enquanto que o produto é lavado com o solvente para remover o catalisador. O produto é destilado através de uma série de colunas onde as alfa-olefinas são separadas individualmente. As olefinas mais leves e mais pesadas são misturadas, para sofrer uma reação de isomerização e em seguida de metátese. Assim obtêm-se olefinas lineares de peso molecular médio.

A velocidade de reação é controlada pela velocidade de adição do catalisador e pela pressão parcial do eteno. Altas pressões parciais de eteno são necessárias para uma boa velocidade de reação e alta linearidade das alfa-olefinas formadas.

Os produtos SHOP são caracterizados por um alto conteúdo na faixa de olefinas empregadas como intermediários para a fabricação de detergentes. A qualidade de alfa-olefinas comercializadas com o nome de NEODENE[®] é mostrado na tabela 11 .

Tabela 11- Qualidade típica de alfa-olefinas SHOP (% em peso).

TIPO DE HIDROCAR- BONETO	NÚMERO DE CARBONOS			
	12	14	16	18
α-olefinas lineares %	>96	>95	94,5	>94
olefinas ramificadas %	2	3	3,5	4
β-olefinas %	1,5	1,5	1,5	1,5
parafinas %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
dienos conjugados %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
aromáticos %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Fonte: Ref. 60

Como pode ser visto, as alfa olefinas NEODENE[®] são mais de 99% monoolefinas e de 94 a 97 % olefinas normais. As impurezas maiores são olefinas ramificadas em cerca de 2 a 4 %.

2.4- SAIS FUNDIDOS

Embora o termo "sais fundidos " conjecture imagens de sistemas fundidos em alta temperatura , alguns sais são líquidos a temperatura ambiente (62), podendo ser definidos como compostos líquidos que apresentam no estado sólido uma estrutura iônica - covalente (63).

Podemos distinguir três grandes classes de sais fundidos segundo sua natureza.

- Os minerais, por exemplo: NaCl ou Na_3AlF_6
- Os orgânicos, por exemplo: Sais de fosfônio $\text{PR}_4^+ \text{Cl}^-$
- Os organo -minerais, por exemplo: AlCl_3 associado a um sal de amônio quaternário

Sais fundidos são usados em síntese orgânica tanto como solvente quanto como catalisador ácido (64,65). Entretanto, nenhuma atenção foi dada para que seja usada a vantagem da solubilidade de um catalisador organometálico e a insolubilidade dos produtos de uma reação catalítica nestes solventes (65).

Aqui será descrita somente a família dos haloaluminatos, devido ao interesse de utilização destes como solventes em reações de oligomerização de olefinas.

2.4.1- OS HALOALUMINATOS

Embora existam muitos sistemas de sais que se apresentem no estado líquido a temperatura ambiente há um interesse crescente centrado em mistura de haletos de alumínio com haletos orgânicos (66).

Hurley e Wier em 1950 (67) , verificaram que para uma razão molar 2:1 há uma mistura eutética de cloreto de alumínio- brometo de etil piridina ($\text{AlCl}_3\text{-EtPyBr}$) líquida a $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Em 1975 esta mistura encontrou aplicação como solvente eletroquímico para estudos do grau de oxidação de compostos organometálicos observados geralmente unicamente nas soluções ácidas concentradas (66).

2.4.1.1.SAIS A BASE DE HALOGENOALQUILPIRIDINA.

Wilkes e colaboradores (68) descreveram em detalhe a preparação destes sais fundidos que resultam da mistura de dois constituintes puros sob atmosfera inerte.

O cloreto de butilpiridina chamou atenção de vários pesquisadores (69-71) pois este permite um amplo domínio de composição líquida a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Misturas $\text{AlCl}_3\text{-BuPyCl}$ são líquidas para teores de ácido de Lewis variando de 43 a 67% (molar); e para $\text{AlCl}_3\text{-EtPyBr}$ o domínio líquido é restrito em torno da composição molar 2:1. (figura 14).

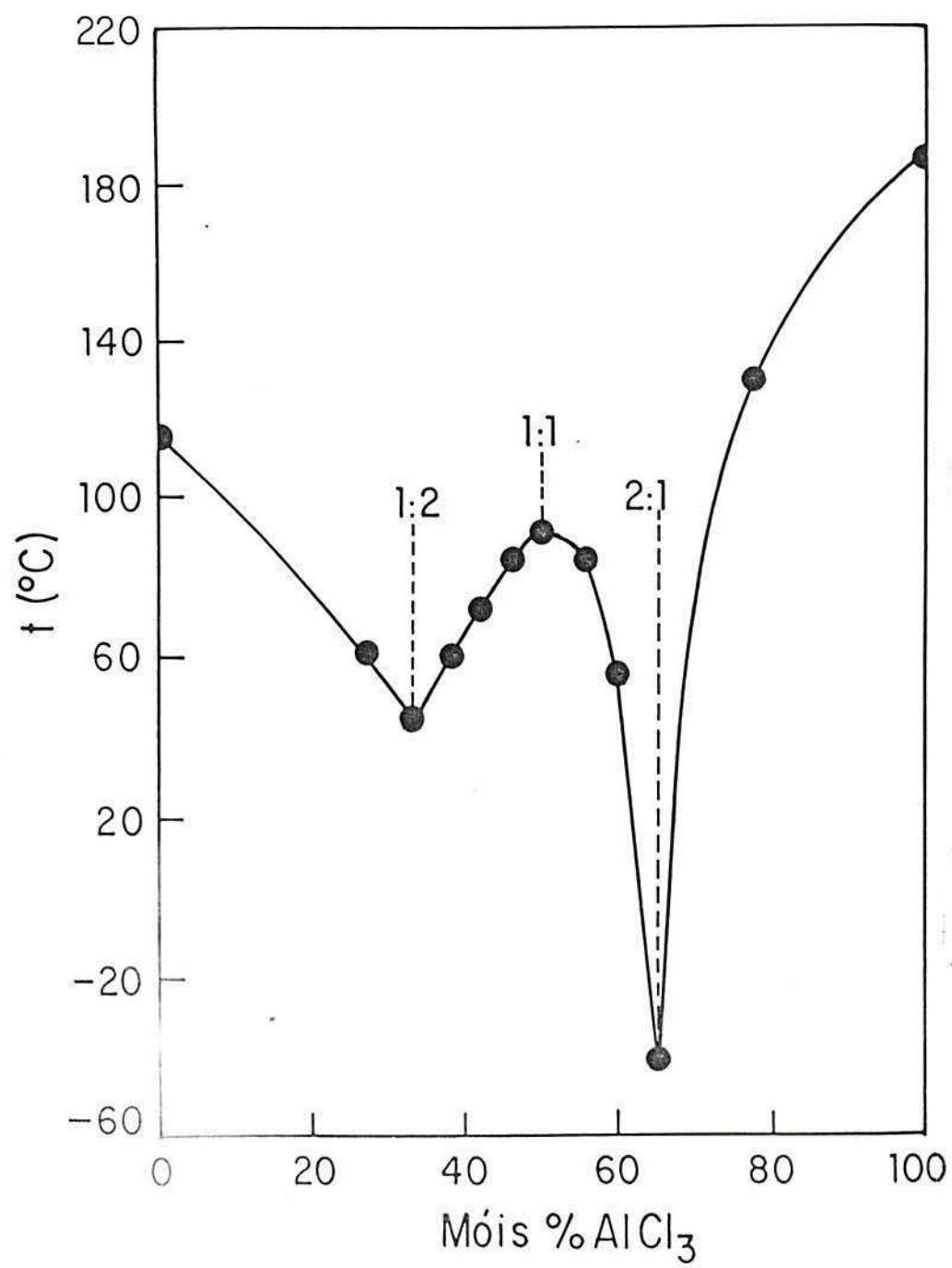
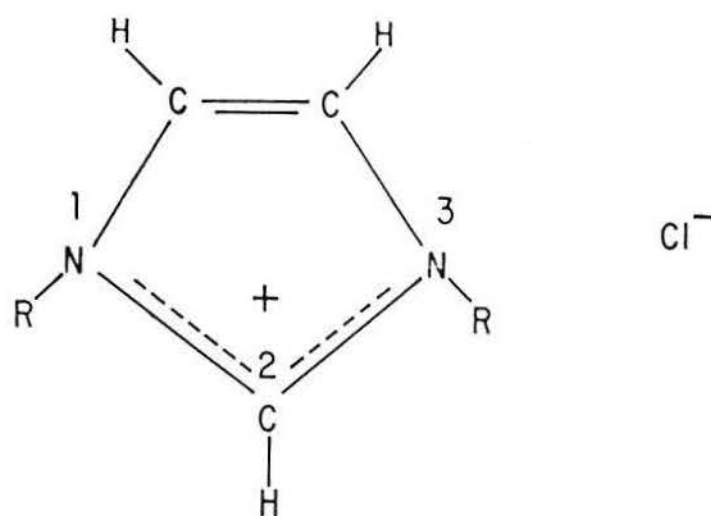


Figura 14 - Diagrama de fase líquido-sólido de AlCl₃-EtPyBr (72).

2.4.1.2. OS SAIS FUNDIDOS HALOGENODIALQUILIMIDAZOL

A realização de cálculos sobre a afinidade eletrônica de diversos cátions orgânicos, mais fáceis de reduzir que o cátion BuPy^+ , levou Wilkes e colaboradores (68) a considerarem os halogenetos de dialquil-1,3 imidazol.



Os novos compostos haloaluminatos ($\text{AlCl}_3\text{-MeRImX}$) são muito interessantes (mais que aqueles a base de piridina) principalmente devido a sua viscosidade, condutividade e acidez (68). Estes se apresentam sob forma de líquidos incolores e translúcidos (72).

O diagrama de fase de $\text{AlCl}_3\text{-MeEtImCl}$ (figura 15) apresenta dois pontos eutéticos na mesma composição que $\text{AlCl}_3\text{-EtPyBr}$ mas a temperaturas mais baixas (72).

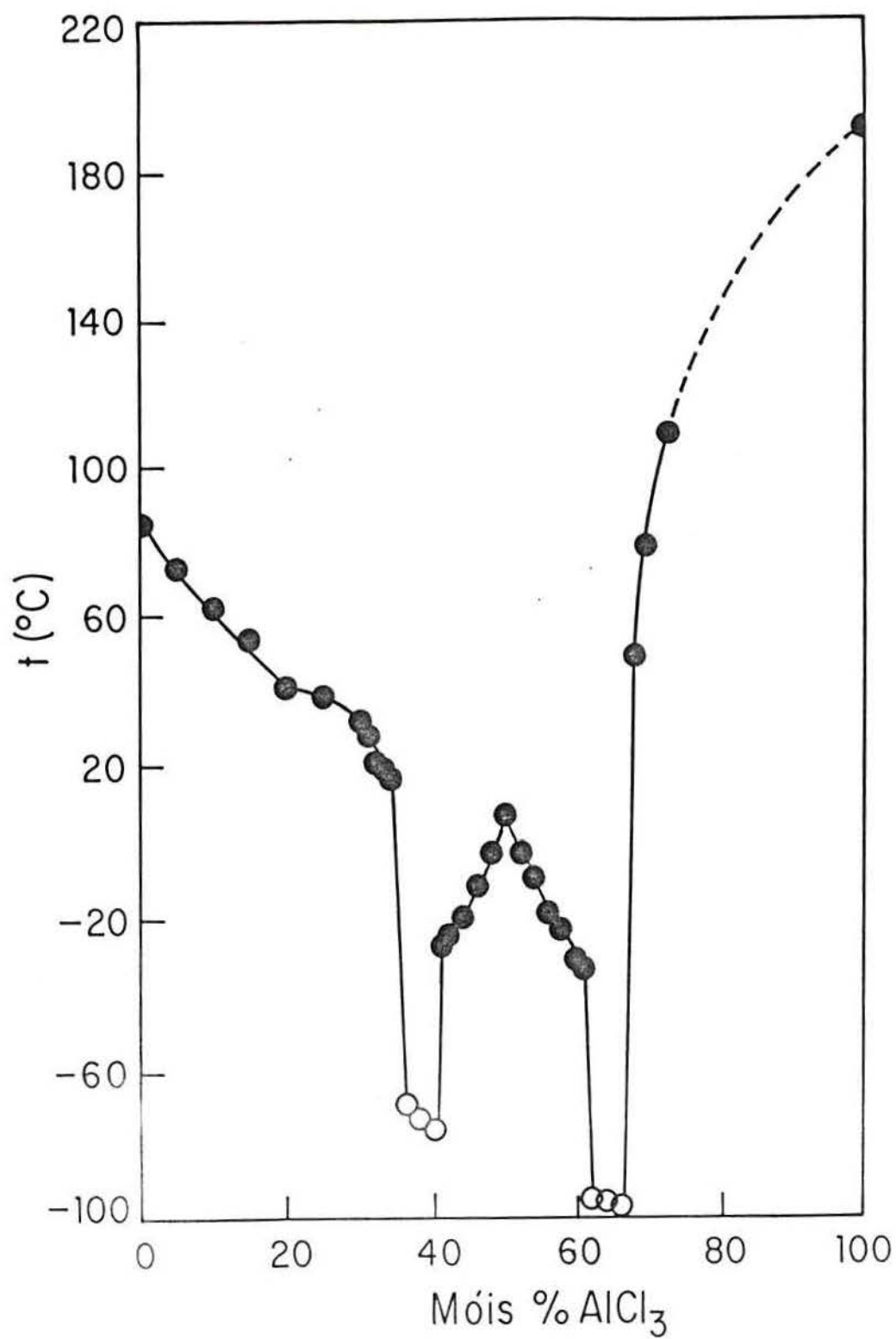


Figura 15 - Diagrama de fase líquido-sólido de AlCl₃-MeEtImCl.(72).

2.4.2. ACIDEZ DE UM SAL FUNDIDO. (63).

A composição de um sal fundido do tipo haloaluminato é geralmente dado pela fração de AlCl_3 colocado na mistura, dado por N:

$$N = \frac{\text{n}^\circ \text{ mols de AlCl}_3}{\text{n}^\circ \text{ mols de AlCl}_3 + \text{n}^\circ \text{ mols de RCl}}$$

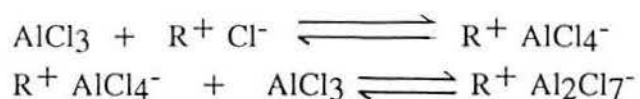
(R=dialquilimidazol, alquilpiridina)

Quando $N > 0,5$, há um excesso de ácido de Lewis e por consequência o sal será ácido. Se $N < 0,5$ o sal é considerado básico e para $N=0,5$ a mistura é equimolar e qualificada de neutra.

2.4.3. ESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS FUNDIDOS ORGANOCOLOROALUMINATOS.

Osteryoung e colaboradores (63,66) usando espectroscopia Raman detectaram a presença de espécies AlCl_4^- e Al_2Cl_7^- em sais a base de butil-piridina. Fazendo análise para várias composições eles observaram que o tetracloroaluminato é presente para todas as composições e o heptacloroaluminato aparece somente em misturas ácidas ($N > 0,5$).

Assim a formação dos sais fundidos se efetua segundo as reações seguintes :



A tabela 12 resume o estudo das espécies aniônicas presentes nos sais fundidos contendo AlCl_3 segundo sua composição, sabendo que os contra ions cátions são Im^+ ou BuPy^+ (73)

Tabela 12 - Espécies aniônicas presentes nos sais fundidos segundo sua composição.

N	ESPÉCIES ANIÔNICAS PRESENTES
< 0,5	Cl^- e AlCl_4^-
= 0,5	AlCl_4^-
> 0,5 e < 0,67	AlCl_4^- e Al_2Cl_7^-
=0,67	Al_2Cl_7^-
> 0,67 e < 0,75	Al_2Cl_7^- e $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$

Wilkes (74) usando RMN de ^1H e de ^{13}C em sais fundidos AlCl_3 - MeEtImCl , criou um modelo para possibilitar um melhor entendimento das interações ânion-cátion (figura 16)

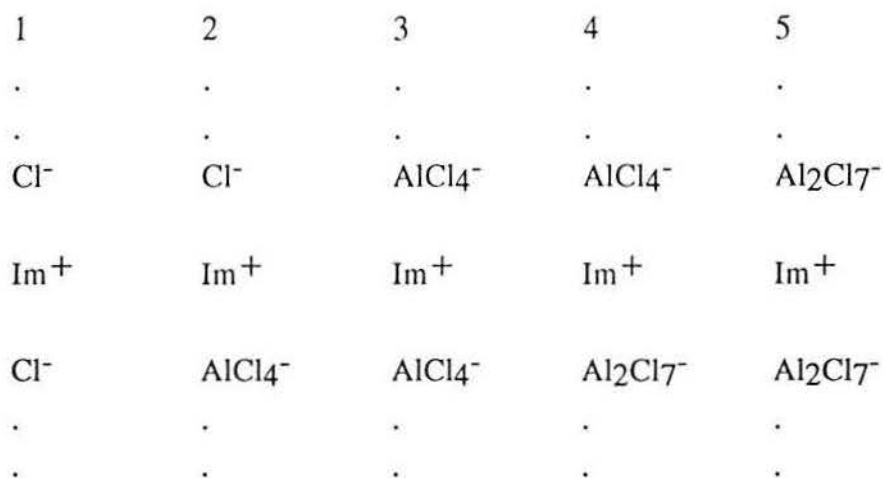


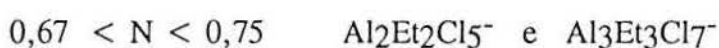
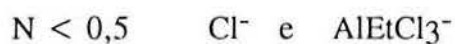
Figura 16- Modelo das interações ânion-cátion (74).

Uma análise detalhada do deslocamento químico em toda a composição do sal fundido revela a existência de mais de dois meios possíveis para o cátion, ou seja, para sais fundidos básicos os ânions podem ser Cl⁻ e AlCl₄⁻ como em 1, 2 e 3 na figura 16 e no domínio ácido os ânions podem ser AlCl₄⁻ e Al₂Cl₇⁻ como em 3, 4 e 5 na figura 16 . Estas espécies podem ser vistas como uma parte de uma cadeia oligomérica de cátions e ânions alternados.

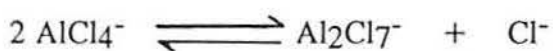
Misturas de dicloreto de etilaluminio (EtAlCl₂) com metil-1 butil-3 imidazol são líquidas a temperaturas próximas a ambiente em uma larga faixa de composição se estendendo até quase o dicloreto de etilaluminio puro. Suas propriedades tem sido estudadas por espectroscopia Raman (75) e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (76).

Estudos por espectroscopia Raman sugerem que misturas AlEtCl₂-MeBuImCl exibem propriedades semelhantes aquelas de sais fundidos à temperatura ambiente a base de AlCl₃ (73,75,76).

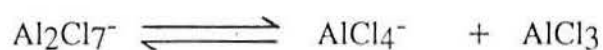
As espécies aniônicas presentes em sais fundidos AlEtCl₂/MeBuImCl são para



O comportamento ácido- básico de sais fundidos pode ser escrito como o seguinte equilíbrio (63):



E o comportamento ácido pode ser provavelmente descrito como (77):



2.4.4. APLICAÇÕES DOS SAIS FUNDIDOS.

As principais aplicações são (63):

- Na eletroquímica e na espectroscopia;
- Na catálise;

Devido ao nosso interesse, descreveremos aqui somente o uso em catálise.

2.4.4.1. APLICAÇÕES EM CATÁLISE.

Devido a suas propriedades interessantes, os sais fundidos podem ser usados em catálise tanto como solvente quanto como catalisador (63).

2.4.4.1.1. SAIS FUNDIDOS USADOS COMO SOLVENTES EM CATÁLISE.

Um dos maiores problemas da catálise homogênea é a escolha de um solvente adequado (77). O uso de sais fundidos como solvente em reações de oligomerização de olefinas apresentam grandes vantagens : a solubilidade do catalisador organometálico e a insolubilidade dos produtos da reação (65).

Chauvin e colaboradores (65) vem tentando dissolver em sais fundidos a temperatura ambiente como $AlEtCl_2R^+Cl^-$ ou $AlCl_3R^+Cl^-$, complexos de níquel já conhecidos na dimerização de olefinas quando usados com solventes aromáticos ou clorados. O uso de sais fundidos cloroaluminatos é interessante pois é possível fazer variar sua acidez dentro de uma grande faixa . Complexos tais como brometo de η^3 alil- níquel são solúveis em sais de metil-1, butil-3 imidazol $Cl^-/AlCl_3$ e os produtos da reação não , sendo assim fácil a separação das olefinas do catalisador.

Em sais fundidos básicos ($N < 0,45$) o brometo de η^3 metalil níquel não é ativo, entretanto em sais fundidos ácidos ($N=0,60$) estes complexos de níquel catalisam a formação de dímeros e trímeros em misturas com oligômeros originados de uma reação catiônica (75).

Para superar o problema de reações catiônicas foram usados sais a base de dicloreto de etil alumínio e sais de amônia quaternários como piridina e imidazol.

Não somente as reações catiônicas foram suprimidas, como também a atividade catalítica foi observada para complexos de níquel não contendo ligação metal-carbono tais como: $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ou $\text{NiCl}_2(\text{PiPr}_3)_2$. Nestes últimos o conteúdo de 2,3 dimetil butenos é grande, sendo este aumento bem conhecido, e chamado efeito fosfina.

Outros usos foram descritos anteriormente. Parschall (78) descreveu a hidrogenação de eteno em uma solução de PtCl_2 em $(\text{Et}_4\text{N})(\text{SnCl}_3)$ a 100°C .

O mesmo sistema catalítico em presença de CO conduz a uma carbonilação de olefinas. A espécie ativa é $\text{HPt}(\text{SnCl}_3)_4^{3-}$.

Kniffon (79) desenvolveu a utilização de meios iônicos em numerosas reações químicas catalisadas por metais de transição. Seu maior interesse são as diversas reações partindo de gás de síntese, com complexos de rutênio dispersos em sais fundidos de fósforo ou amônia quaternária ($T < 150^\circ\text{C}$).

2.4.4.1.2. SAIS FUNDIDOS COMO CATALISADOR.

Os sais fundidos contendo AlCl_3 podem ser usados como catalisadores devido a sua acidez (63).

Pagni (64) e Osteryoung (80) descrevem várias aplicações, sendo as principais as reações de substituição aromática eletrofílica e isomerização.

Uma revisão mais detalhada pode ser encontrada nas referências 63 e 72.

3- OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de processo de preparação de produtos passíveis de serem utilizados como componentes para aumentar o índice de octanas da gasolina. As reações de oligomerização do propeno catalisadas por complexos de níquel em meio iônico não aquoso (sais fundidos) se mostraram uma via interessante tanto no aspecto técnico como econômico.

Com o objetivo de produzir olefinas C6 com características interessantes para serem usadas como componentes para aumentar o índice de octanas da gasolina, seja por adição direta dos dímeros na gasolina, seja por posterior eterificação ou hidrogenação destes, este trabalho se concentrou sobre a obtenção destes produtos através de reações de oligomerização do propeno através da catálise homogênea e da catálise bifásica usando como solvente sais fundidos do tipo organocloroaluminatos, sendo dividido em duas partes principais:

A primeira parte onde se obteve as olefinas C6 através da catálise homogênea e estudou-se:

- 1) o efeito do co- catalisador;
- 2) o efeito da fosfina.

A segunda parte onde se obteve os produtos desejados através da catálise bifásica estudando-se principalmente:

- 1) Influência do sal fundido na atividade e seletividade da reação de dimerização do propeno;
- 2) Influência dos ligantes na seletividade da reação.

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - GENERALIDADES

A manipulação com complexos organometálicos a base de níquel exige o uso de reagentes, solventes e gases isentos de umidade e de oxigênio. Os reagentes sólidos foram secos sob vácuo, os solventes destilados sobre um agente dessecante apropriado e os gases secos com peneira molecular 3 A (para argônio utilizou-se também catalisador BASF R 3-11 para retirar traços de oxigênio). As sínteses e/ou testes catalíticos foram realizados empregando-se atmosfera inerte, de argônio, através do uso de técnica de Schlenk (7).

4.2 - SÍNTESES DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL

Uma grande parte dos complexos de níquel aqui utilizados são sensíveis ao ar, por isso as sínteses foram realizadas em atmosfera de argônio, bem como a estocagem.

4.2.1- PREPARAÇÃO DO NiCl₂ ANIDRO (85)

A preparação de cloreto de níquel anidro é feita por reação com cloreto de tionila:



Em um balão, com um condensador de refluxo são introduzidos 20 g de NiCl₂ · 6H₂O (84 mmol) e 50 ml de SOCl₂ destilado. A mistura é aquecida e deixada em refluxo por 2 horas, após o SOCl₂ que não reagiu é retirado por destilação.

O sólido laranja-amarelo é seco a pressão reduzida em contato com potássio para eliminar o resto de SOCl_2 . Rendimento em NiCl_2 89 % , (9,8 g, 75 mmol).

4.2.2. SÍNTESE DO COMPLEXO $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{iPr}_3\text{P})$ (86).

1- PREPARAÇÃO DO COMPLEXO $\text{PiPr}_3, \text{CS}_2$

Dentro de um balão de dois litros munido de três entradas, equipado com uma coluna refrigerante são introduzidos sob argônio:

- 10 g (0,41 mmoles) de magnésio (seco na estufa a 120°C por duas horas);
- 100 ml de éter isopropílico (préviamente destilado) ;
- um cristal de iodo;
- 35,5 ml (0,39 moles) de cloreto de isopropil em solução em 100 ml de éter isopropílico.

O cloreto de isopropil foi introduzido em partes em 3 horas, sobre a mistura a 60°C . Ao fim da adição, o refluxo é mantido por duas horas , depois a mistura é deixada durante a noite a temperatura ambiente.

A mistura é resfriada a 0°C depois são introduzidos:

- Em uma hora, 8,7 ml (13,7 g; 0,10 mol) de PCl_3 solução em 50 ml de éter isopropílico, a mistura é agitada durante 30 minutos a temperatura ambiente , depois colocada em refluxo por trinta minutos; a suspensão passa de cinza escuro para cinza claro.
- 50 g gota a gota de cloreto de amônia em solução em 250 ml de água. Ao fim da adição a agitação é mantida por uma hora a temperatura ambiente.

A fase éter é seca sobre Na_2SO_4 , depois o éter é destilado a 78°C . Sobre o produto amarelado são introduzidos:

- 30 ml de etanol absoluto;
- 30 ml de CS₂.

Forma-se um precipitado vermelho -marrom de $\text{PiPr}_3, \text{CS}_2$ que é filtrado e seco sob pressão reduzida a temperatura ambiente.

Rendimento 13,77 g

Análise elementar C 50,4 %, H 8,9%

2- PREPARAÇÃO DO COMPLEXO $\text{NiCl}_2, 2(\text{iPr}_3\text{P})$

Em um balão de dois litros munido de três entradas equipado com uma coluna refrigerante são introduzidos sob argônio:

- 5g de $\text{PiPr}_3, \text{CS}_2$;
- 50 ml de etanol.

A mistura é colocada em refluxo para descomplexação da fosfina e são após adicionados, gota a gota, a temperatura ambiente e sob argônio: 2,52 g (0,01 moles) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 ml de etanol.

Se forma imediatamente um precipitado vermelho sangue. Este último é filtrado e lavado com etanol, depois seco sob pressão reduzida.

4.2.3 - PREPARAÇÃO DO COMPLEXO $\text{NiCl}_2, 2 \text{PBu}_3$

A preparação deste complexo é idêntica a preparação da triisopropilfosfina. (Item 4.2.2).

4.2.4 - PREPARAÇÃO DO COMPLEXO $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$

Introduziu-se em um balão conectado com uma coluna refrigerante 10 gramas de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 30 ml de etanol. Deixou-se em refluxo quinze minutos. Filtrou-se e colocou-se a parte solúvel em um balão com uma barra magnética, deixou-se em refluxo, adicionou-se 2 moles de piridina (7ml) , no início 5 ml e depois gota a gota até formar o complexo verde. Se a solução estiver muito espessa adicionar 50 ml de álcool absoluto (neste caso a síntese foi feita com o álcool metílico puro). Refluxo 10 minutos. Deixar esfriar e filtrar a temperatura ambiente. Lavar três vezes com álcool e secar sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

Análise	% em peso
carbono	41,2
hidrogênio	3,1
nitrogênio	9,3

4.3- O SAL FUNDIDO

4.3.1 SÍNTESE DO CLORETO DE METIL-1 BUTIL -3 IMIDAZOL

A síntese de diferentes cloretos de dialquilimidazol foram descritas por Wilkes et al (68).

O cloreto de metil -1 butil -3 -imidazol é obtido colocando-se em refluxo durante 24 horas uma mistura de cloreto de butila , seco em peneira molecular e metil-1-imidazol , previamente destilado, em uma mistura 1.5/1. No fim da reação , o excesso de cloreto de butila é eliminado sob pressão reduzida e o produto é dissolvido dentro do mínimo possível de acetonitrila (grande solubilidade sob agitação) e cristalizado a 0° C. Após filtração e secagem sob pressão reduzida prepara-se uma solução saturada em acetonitrila , a qual é introduzida, gota a gota, dentro do tolueno destilado (razão entre os dois solventes ,

tolueno/acetone nitrila de 5/2). O cloreto de dialquilimidazol precipita. O precipitado é recuperado por filtração e seco sob pressão reduzida.

4.3.2 PURIFICAÇÃO DO AlCl_3

A fim de obter -se sais fundidos perfeitamente incolores, o cloreto de alumínio (Aldrich) foi purificado. Esta purificação consiste em uma sublimação. Para esta operação foram utilizados tubos de Schlenk longos (com 30 cm de comprimento), com abertura larga e rodage inversa. Fora a sublimação propriamente dita , todas as outras manipulações foram feitas em uma camara de luvas utilizando somente material em vidro para evitar a introdução de impurezas metálicas. O procedimento utilizado foi o seguinte:

- a sublimação foi realizada durante três horas sob argônio a uma temperatura de 150°C e depois mais três horas a 180°C ,. em presença de rebarbas de alumínio (1% em peso) e de cloreto de sódio (2% em peso). Os cloretos de alumínio e sódio formam um sal fundido a 110°C e sólido a temperatura ambiente. Este sal $\text{Na}^+ \text{AlCl}_4^-$, perfeitamente ionisável no estado líquido , dissolve de preferência todas as impurezas iônicas que se encontram no sal. O alumínio em rebarbas e as impurezas metálicas se encontram dentro deste sal , que se torna sólido a temperatura ambiente. Devido a isto esta fase é colorida. A frio , para recuperar o AlCl_3 sublimado o resíduo do sal sólido fica colado no fundo do tubo.

4.3.3 PREPARAÇÃO DO SAL FUNDIDO

Em um balão são introduzidos sob argônio:

- x moles de cloreto de metil-1 Butil-3 imidazol. O balão é resfriado a 0°C depois é adicionado gota a gota ou porção por porção:
- y moles de cloreto de alquil ou tricloreto de alumínio.

A normalidade do sistema é dada por

$$N = \frac{y}{x + y}$$

5- TESTES CATALÍTICOS DO PROPENO ATRAVÉS DA CATÁLISE HOMOGÊNEA.

O comportamento catalítico dos sistemas estudados é avaliado empregando-se um reator semi-contínuo (autoclave permitindo trabalhar sob pressão até 70 bar). A injeção contínua de propeno é realizada mantendo-se a pressão ao nível escolhido conforme mostra o esquema abaixo (figura 17).

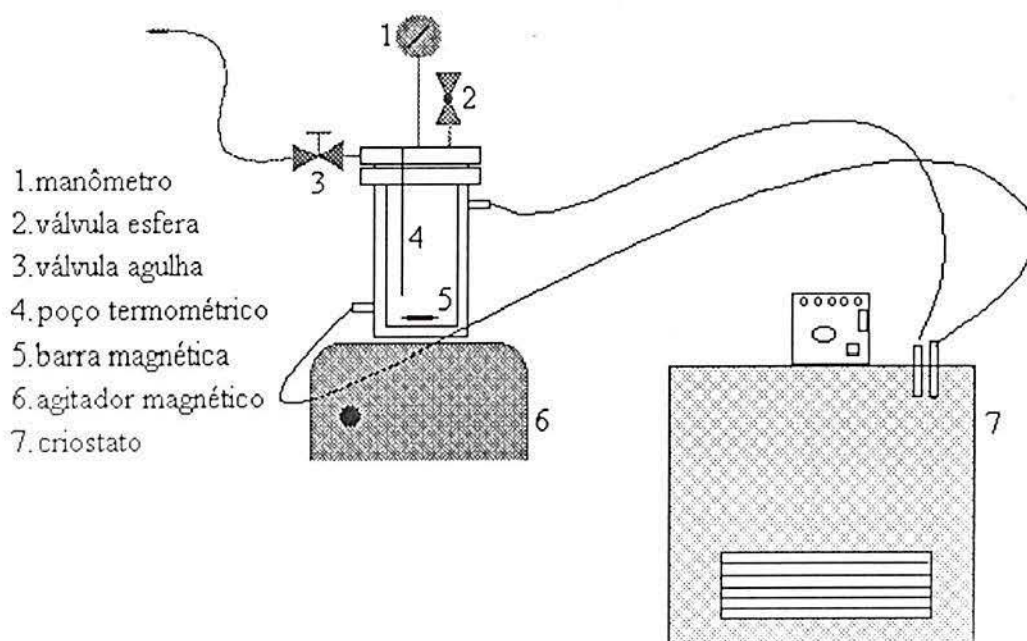


Figura 17 - Reator semi-contínuo para oligomerização do propeno através da catálise homogênea.

Esta bancada permite o controle de parâmetros de reação como:
Pressão de olefina até : 70 atm

Temperatura exterior: -30 a 150 °C

Temperatura interior: lida por termopar

Concentração de reagentes introduzidos.

Agitação: magnética por barra isolada com teflon.

5.1. REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO

Para os testes catalíticos de oligomerização do propeno através da catálise homogênea utilizou-se a bancada descrita na figura 17. O precursor catalítico $\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{alil})_2$ dissolvido em clorobenzeno foi introduzido na autoclave sob atmosfera de argônio, juntamente com ciclohexano (padrão interno para cromatografia). Após introduziu-se a frio o co-catalisador (AlEtCl_2 ou AlEt_2Cl). O propeno é introduzido à pressão escolhida, tipicamente 8 atm. No fim da reação os produtos são recuperados após desgaseificação à frio e analisados por cromatografia gasosa.

6- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de produzir olefinas C6 para serem utilizadas como componentes para melhorar o índice de octanas da gasolina testou-se o complexo $Ni_2Cl_2(alil)_2$ descrito na literatura (45) em condições suscetíveis de utilização industrial.

A seguir depreveremos os resultados obtidos usando uma bancada como a descrita na figura 17.

6.1- TESTES DE DIMERIZAÇÃO DO PROPENO USANDO $Ni_2Cl_2(alil)_2$ COMO PRECURSOR CATALÍTICO.

O testes de dimerização do propeno usando o complexo $Ni_2Cl_2(alil)_2$ foram realizados em reator semi-contínuo como descrito anteriormente, foi estudado o efeito da adição de fosfina e do agente redutor.

6.1.1- EFEITO DO COCATALISADOR.

Tabela 13 mostra o efeito do cocatalisador na atividade do sistema catalítico. Nota-se que com o composto $AlEtCl_2$, como esperado obtém-se uma atividade mais elevada que quando emprega-se o composto $AlEt_2Cl$, devido a sua maior acidez. A relação Al/Ni foi variada nas reações usando $AlEt_2Cl$ como co-catalisador e não observou-se grande diferença na atividade do sistema catalítico.

Tabela 13- Atividade do sistema $Ni_2Cl_2(alil)_2$ em dimerização do propeno: atividade em função do co-catalisador

Reação	Al/Ni	co-catalisador	F.R (s^{-1})
1	5	$AlEt_2Cl$	2,2
2	20	$AlEt_2Cl$	3,8
3	20	$AlEtCl_2$	6,0
4	20	$AlEtCl_2$	7,1

T= - 30 a + 20 °C (dificuldade na manutenção da temperatura devido à exotermia do processo)

[Ni] = 0,1mmol;

tempo de reação = 1 hora;

pressão de propeno = 8 atm

Todos os testes foram feitos no mínimo três vezes, e observou-se uma boa reprodutibilidade.

A tabela 14 mostra a seletividade entre as frações para as reações descritas na tabela 13 .

Tabela 14- Seletividade entre as frações.

Reação	Dímeros (%)	Trímeros (%)
1	92	8
2	93	7
3	85	15
4	84	16

Devemos salientar a produção de dímeros C6 como a fração majoritária (84,0-93,0) em todas os casos (tabela 14). A importância deste resultado deve ser ressaltada já que os materiais visados neste trabalho encontram-se principalmente na faixa C6.

A tabela 15 apresenta a seletividade entre os dímeros da fração C6, esta fração é particularmente interessante para uso como componente da gasolina para aumentar a octanagem.

Tabela 15- seletividade entre os dímeros

reação	M4P1	DM2,3B1 +M4P2	M2P1	H3+H2c +M2P2	H2t	DM2,3B2
1	-	8,9	4,9	80,3	1,8	5,4
2	0,2	12,0	5,8	76,3	3,7	1,7
3	1,2	46,2	0,2	45,4	4,2	2,7
4	1,4	47,5	0,3	44,4	4,4	1,9

Observa-se uma boa reprodutibilidade entre as reações com o mesmo co-catalisador, entretanto observa-se que as reações 1 e 2 (AlEt_2Cl) diferem das reações 3,4 (AlEtCl_2) na seletividade em M2P2 e M4P2 + DM2,3 B-1. Este fato é provavelmente devido a maior isomerização do M4P2 em M2P2 quando usa-se AlEt_2Cl como co-catalisador.

6.1.2- EFEITO DA FOSFINA

Com o intuito de efetuar o controle sobre a seletividade na reação de dimerização do propeno foi empregada a adição de fosfinas, aditivo clássico para esta finalidade.

A fosfina utilizada foi a tri-cicloexilfosfina, que foi adicionada ao precursor catalítico $\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{alil})_2$ "in situ".

A tabela 16 mostra os resultados obtidos com este sistema.

Tabela 16- Atividade com o uso de fosfinas

reação	Al/Ni	P/Ni	F.R s -1
5*	20	1,0	7,1-12,0

* A reação 5 apresenta os valores de F.R mínimo e máximo obtidos para uma série de reações.

[Ni] = 0,1 mmol;

pressão de propeno = 8 atm

T = -30 a + 40 ° C (dificuldade na manutenção da temperatura)

Co- catalisador = AlEt₂Cl;

tempo de reação = 1 hora

Se compararmos os valores de atividade obtidos entre as reações 1 e 2 (tabela 13) e a reação 5 podemos ver que estes aumentam com o uso de fosfina.

A tabela 17 mostra a seletividade entre dímeros e trímeros para a reação 5.

Tabela 17 - seletividade entre as frações.

Reação	dímeros %	trímeros %
5*	87 - 90	13-10

* A reação 5 apresenta os valores mínimo e máximo de seletividade obtidos para uma série de reações.

Os valores encontrados para uma série de reações mostram uma boa reprodutibilidade, e mais uma vez devemos salientar a produção majoritária da fração C 6.

A tabela 18 apresenta a seletividade entre os dímeros.

Tabela 18 - seletividade entre os dímeros. .

Reação	M4P2c e t + DM2,3B1	M2P1 + H1	H3 + H2c + M2P2	M4P1	H2t	DM2,3B2
5*	66,7-73,9	19,6-10,8	8,4-7,8	0,8-1,9	0,9-1,6	3,8-3,7

* A reação 5 apresenta os valores mínimo e máximo de seletividade obtidos para uma série de reações.

Observa-se que com relação às reações (1,2,3 e 4), os valores apresentados para as reações onde utiliza-se fosfina reação (5) tem-se uma diminuição na seletividade da fração H3,H2 e M2P2 e um aumento da fração M4P2 e 2,3 DMB-1. Levando-se em consideração o conhecido "efeito fosfina" pode-se atribuir a diminuição ao M2P2 pois o percentual de produtos lineares já era muito baixo, e o aumento atribuído ao 2,3 dimetil buteno-1.

Os valores de 2,3 dimetil buteno-1 são de 30%, este valor foi detectado com a hidrogenação dos produtos de reação.

6.1.3 TESTE DE DESEMPENHO PARA OS PRODUTOS OBTIDOS

A tabela 19 mostra os testes de desempenho realizados dos produtos de dimerização do propeno descritos anteriormente, comparados com os valores obtidos pelos produtos DIMERSOL

Tabela 19 - Comparação das propriedades dos dímeros descritos anteriormente com os dímeros obtidos pelo processo DIMERSOL

	Produtos obtidos sem PCy3*	Produtos obtidos com PCy3*	Dimersol(15)
densidade	0,675	-	0,686
destilação			
inicial	57,1	-	56,1
10%	62,5	-	57,8
50%	63,7	-	60,0
95%	66,2	-	160,0
final	68,7	-	187,8
RON	97	100	97
MON	81	83	82
(RON+MON)/2	89	92	89,5

PCy3=triciclohexilfosfina

* resultados fornecidos pela PETROBRÁS

Observa-se na tabela 19 que os valores de índices de octanas obtidos para os produtos da oligomerização do propeno por precursores catalíticos não modificados com fosfinas são comparáveis aos valores obtidos no processo Dimersol. Quando modifica-se o precursor catalítico com a triciclohexilfosfina obtém-se valores de índice de octanas superiores aos produtos do processo Dimersol. Este resultado é devido ao direcionamento para uma maior produção de 2,3 dimetil-butenos nos produtos, aumentando assim o índice de octanas.

Os resultados obtidos referentes aos valores de índice de octanas obtidos com este precursor catalítico $Ni_2Cl_2(alil)_2$ se mostraram interessantes. O estudo da viabilidade econômica do processo mostraram que o uso de fosfinas faz com que o preço do catalisador se torne inviável para produção industrial. Outros fatores não favoráveis que podem ser citados é a sensibilidade ao ar tanto da fosfina como do complexo de níquel, dificultando assim o manuseio e onerando o processo .

Os nossos resultados espelham já em laboratório as dificuldades de manuseio, uma vez que não reproduzimos os valores encontrados na literatura para o teor de 2,3 dimetil butenos (58,8 %) (5) quando usa-se a triciclohexilfosfina como ligante.

Outro fator que devemos levar em conta para o fato de não conseguirmos alcançar o valor de 2,3 dimetil butenos desejado, além de uma provável oxidação da fosfina, é o uso de reator de aço que faz com que tenhamos níquel residual sendo impossível precisar a relação Ni/P.

Mas o grande inconveniente da catálise homogênea é sem dúvida a etapa de separação do solvente e do catalisador dos produtos, esta etapa torna um processo industrial muito oneroso.

O próximo passo foi a escolha de um sistema que possibilite o uso de catalisadores onerosos (com ligante fosfina) através do aproveitamento máximo destes (como na catálise heterogênea), para a produção das olefinas desejadas e também que facilite a separação dos produtos do solvente e do catalisador, ou seja, o uso de um processo que apresente as vantagens da catálise homogênea e heterogênea: a catálise bifásica se apresentou como solução.

7.0 TESTES CATALÍTICOS DO PROPENO USANDO SAL FUNDIDO COMO SOLVENTE.

O comportamento catalítico dos sistemas estudados é avaliado empregando-se um reator de vidro (capacidade de 100 ml) de dupla camisa com fundo chato possuindo uma barra magnética recoberta de teflon , operando-se a uma pressão vizinha a pressão atmosférica. A injeção de propeno é contínua, através de válvula reguladora de modo a garantir a manutenção da pressão de reação constante.

Um reator em vidro foi escolhido voluntariamente com o objetivo de observar-se a mistura, o crescimento da fase hidrocarbonada e a decantação.

O esquema do reator é mostrado na figura 18 .

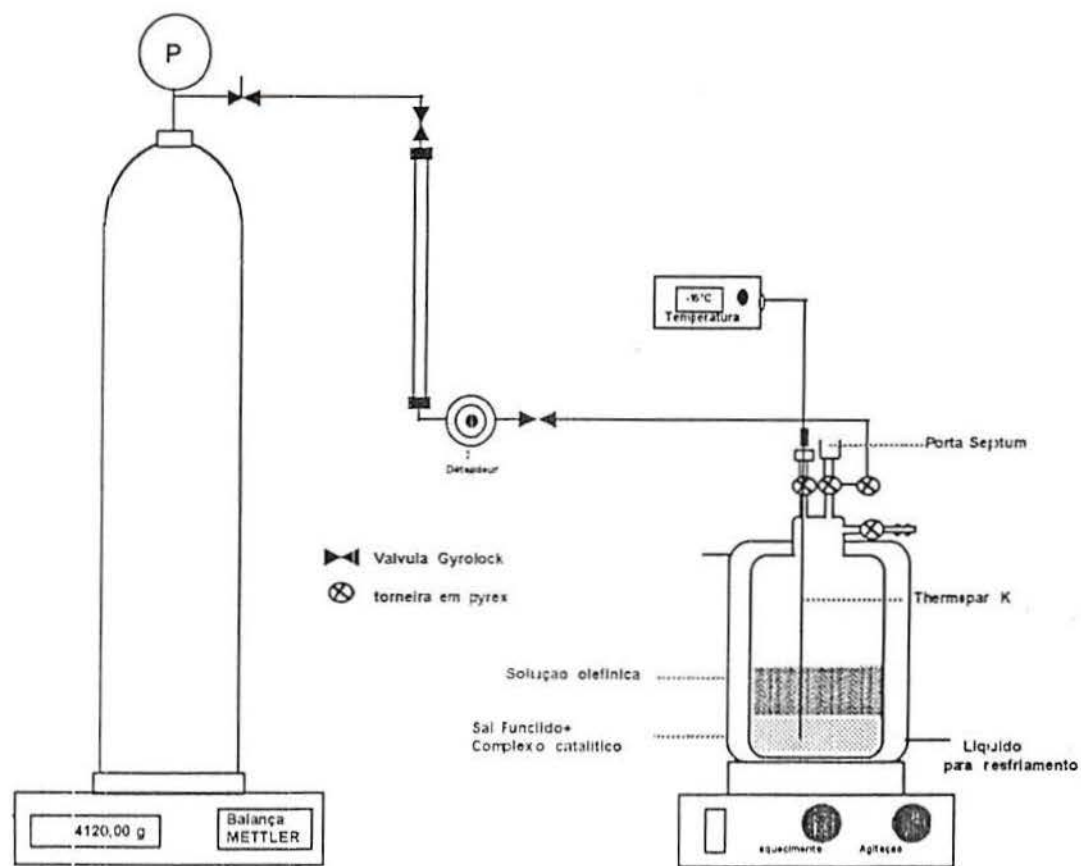


Figura 18-Reator semi contínuo para a dimerização do propeno em meio bifásico.

Esta bancada permite o controle de parâmetros de reação como:

- Pressão de propeno: próxima a atmosférica
- Temperatura no interior do reator : lida por termopar
- Massa de propeno consumida em função do tempo: pesada por uma balança e registrada por um computador ligado ao sistema.
- Agitação: magnética, por barra isolada com teflon.

7.1 REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO EM SAIS FUNDIDOS.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando a bancada descrita na figura 18

Para as reações de propeno em sais fundidos seguiu-se a sequência descrita a seguir:

- O reator foi seco sob pressão reduzida e colocado sob atmosfera de propeno. O propeno é proveniente de um cilindro contendo peneira molecular e colocado sobre uma balança;

-Introdução do complexo de níquel (pesado ao ar) no reator, 0,1 mmol;

-Introdução do n- heptano. Este tem um duplo papel:

Assegurar uma boa agitação e um contato suficiente no início da reação, quando o volume de líquido total é ainda pouco;

Servir de padrão interno para cromatografia.

-Introdução a frio do sal fundido (-15 °C);

-Sob agitação, o consumo de propeno foi seguido por uma balança e registrado em um computador;

- Quando o reator enche, desliga-se a agitação e retira-se os produtos com uma canula;

- A reação é recomeçada com o mesmo sal fundido, religando-se novamente a agitação;

Análise dos produtos por cromatografia gasosa.

7.2 ANÁLISE DA REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO EM SAIS FUNDIDOS.

A cromatografia em fase gasosa foi a técnica utilizada para a análise qualitativa, por injeção conjunta de padrões.

Utilizou-se um cromatógrafo Delsi DI 200, com detector a ionização de chama acoplado a um integrador HP 3388A e uma coluna capilar PONA, d; int. 0,22mm e comprimento de 50 m

Condições de operação:

Fluxo de He= 2,0 ml/min

Split: 80

Temperaturas:

injetor : 250 °C

detector: 250 °C

Programação de temperatura na coluna

inicial: 0°C (35 minutos)

velocidade de aquecimento: 10°C

final: 250°C

A figura 19 mostra um cromatograma típico de uma reação do propeno.

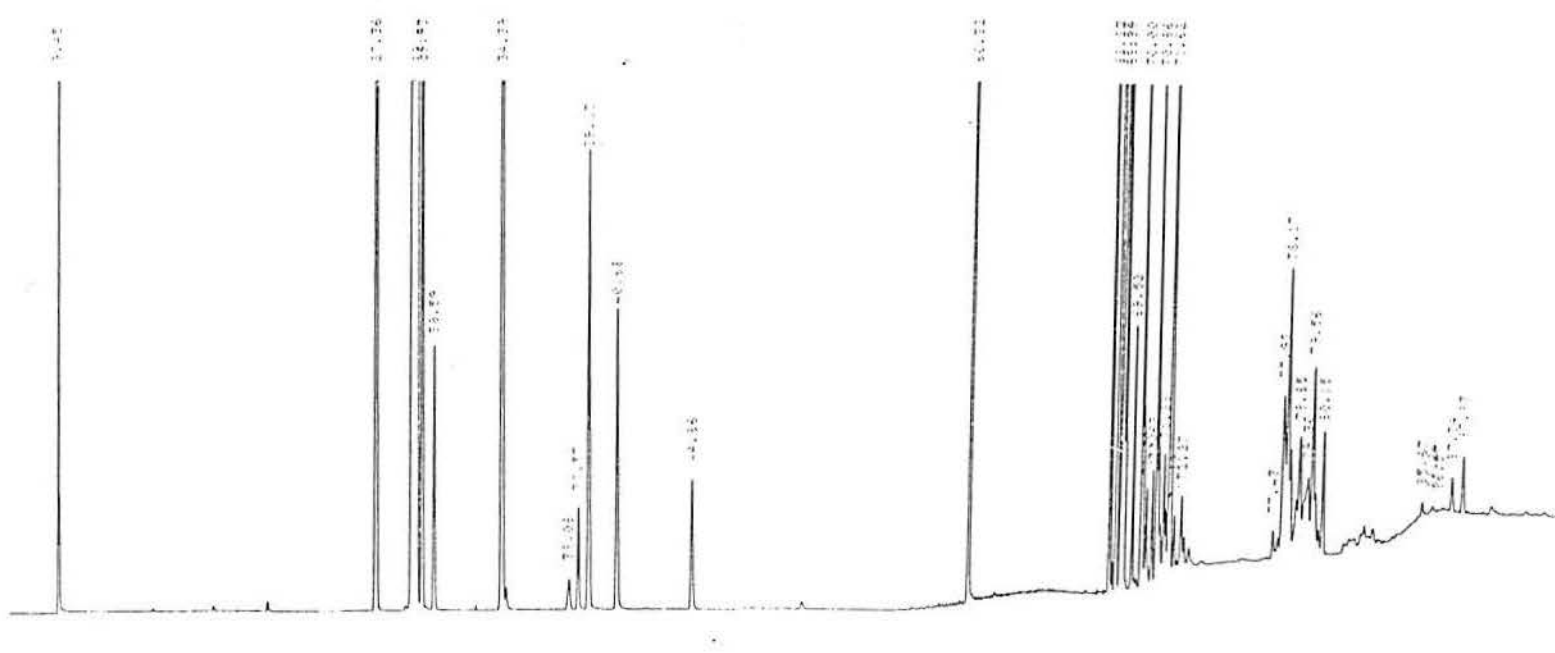


Figura 19 - Cromatograma de uma reação do propeno.

A análise qualitativa , feita através de injeção conjunta de padrões mostra picos com os mesmos tempos de retenção dos seguintes compostos.

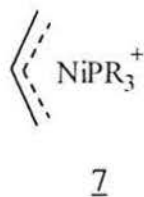
T.R	produtos
27,36	M4P1
28,64	DM2,3B-1
29,53	M4P2cis
30,59	M4P2trans
34,39	M2P1
38,08	H3T
38,57	H2T
39,13	M2P2
40,68	H2cis
44,86	DM2,3B-2

8- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nosso objetivo neste trabalho foi de desenvolver um processo versátil atendendo às exigências ambientais capaz de fornecer componentes úteis como aditivos para a gasolina com um bom índice de octanas . Usamos complexos organocloroaluminatos como solvente na catálise bifásica de dimerização do propeno por complexos de níquel.

A catálise bifásica apresenta uma fase inferior (no nosso caso o sal fundido denso e iônico) contendo o sistema catalítico e uma fase superior contendo os produtos (no nosso caso as olefinas), ao contrário da catálise homogênea onde os reagentes, produtos e solvente estão numa mesma fase. Nos dois casos temos a vantagem de ter todos os sítios ativos disponíveis diferentemente da catálise heterogênea . Na catálise homogênea devemos salientar a facilidade de modelar o contato conforme a concentração e no caso da catálise bifásica a facilidade de separação dos produtos do sistema catalítico como também a possibilidade de obter-se várias cargas de produtos com o mesmo sistema catalítico.

Como foi visto na revisão bibliográfica, os complexos catiônicos do níquel 7 em solução em solventes halogenados são ativos na oligomerização das olefinas.



Foi mostrado em nossos laboratórios que o complexo 7 é solúvel em organocloroaluminatos conservando sua atividade catalítica e que os organocloroaluminatos

tambem chamados "sais fundidos", líquidos a baixa temperatura não são miscíveis com os hidrocarbonetos, ou seja, com os oligômeros do propeno.

Baseado nestes experimentos e usando-se os complexos abaixo descritos surgiu a possibilidade do desenvolvimento de um processo bifásico, onde os produtos (olefinas) são facilmente separados do sistema catalítico (complexo de níquel e sal fundido).

A seguir descreveremos os resultados obtidos para a dimerização do propeno, usando um sistema com o princípio de funcionamento descrito anteriormente (fig. 18).

Ao invés de utilizar o complexo 7 de difícil síntese e manipulação, nós utilizamos os complexos a base de cloreto de níquel, obtidos diretamente do sal de níquel hidratado $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os complexos usados foram, o NiCl_2 desidratado ou os complexos $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ obtidos trocando-se a água pelos ligantes L em meio alcoólico.

Contrariamente ao complexo 7 estes compostos não possuem uma ligação níquel-carbono, sendo necessário utilizar sais que sejam suscetíveis de trocar um dos Cl^- por um R^- . Os sais a base de cloroalquilalumínio possuindo um título superior a 0,5, ($(n^\circ \text{ de móis de } \text{AlCl}_3 / n^\circ \text{ de móis de } \text{AlCl}_3 + n^\circ \text{ de móis de } \text{RCl}) > 0,5$) ,são capazes de realizar esta troca.

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas I e II em anexo. A tabela I apresenta o tempo de reação, a atividade e a seletividade entre as frações, enquanto a tabela II apresenta a seletividade entre os dímeros. Os números apresentados nas tabelas (para as diferentes reações) no decorrer da discussão dos resultados, estão indicados na tabela I para a reação correspondente.

8.1- OS SAIS FUNDIDOS A BASE DE MBIC - AlEtCl₂

Quando se introduz o sal fundido sobre o sal de níquel, observa-se uma mudança de cor simultaneamente ao início da absorção do propeno e uma elevação na temperatura. Esta deve ser cuidadosamente supervisionada para ser mantida no valor escolhido para a realização da reação.

Nos complexos onde os ligantes L são fosfinas observa-se uma mudança de cor do vermelho sangue ao amarelo, nos complexos onde os ligantes L são a piridina, observa-se uma mudança do verde claro ao amarelo.

No caso do NiCl₂ sem ligantes procedeu-se de uma maneira diferente, ou seja, o complexo foi dissolvido em um sal básico, onde ele é estável e apresenta uma cor azul devido a presença da espécie NiCl₄⁻² (63), esta solução foi introduzida no reator onde adicionou-se AlEtCl₂ até alcançar a normalidade necessária para a reação, neste caso observa-se uma mudança de cor do azul ao amarelo. Como já foi mencionado anteriormente a mudança de cor ocorre simultaneamente com o início da absorção de propeno e com o aumento da temperatura lida no termopar (reação exotérmica).

No decorrer da reação observa-se um aumento progressivo do volume da fase hidrocarboneto, até encher o reator, neste momento a agitação é desligada e os produtos são tirados com o auxílio de uma cânula. A operação é repetida quantas vezes for necessário. Desde o momento em que se liga a agitação constata-se uma absorção de propeno, que é tanto maior quanto mais vigorosa for a agitação.

Em sistemas de duas fases é difícil o contato entre substrato-sítios ativos, observando-se que a atividade do sistema é fortemente dependente da eficiência da agitação, conseqüentemente nossos resultados de atividade provavelmente nem sempre representam uma limitação química mas apresentam limitações difusionais. São apresentados aqui a título de comparação entre os diferentes sistemas catalíticos, sendo que a barra magnética utilizada para a agitação foi a mesma em todos os casos.

A tabela 20 apresenta os resultados obtidos para a dimerização do propeno, usando sais de MBIC-AlEtCl₂ e complexos de níquel nas condições reacionais descritas anteriormente.

Tabela 20 - Dimerização do propeno : efeito dos ligantes e do meio na seletividade e atividade da reação. Precursor: NiCl₂.2L. Sais MBIC/ AlEtCl₂

REAÇÃO	N	L	F.R (1/s)	%C6	%DMB	%MP	%nH
I	0,60	PiPr ₃	1,5	83	75	24	1
II	0,60	sem	0,9	88	5	75	20
III	0,53	sem	0,9	94	4	75	21
IV	0,55	PPh ₃	0,6	90	8	74	18
V	0,55	PnBu ₃	2,2	95	28	63	9
VI	0,55	Py	0,7	93	5	74	21

T=-15 °C

n° mols de níquel = 0,1 mmol

F.R=número de mols do produto/(número de mols do catalisador. tempo)

A seletividade em dímeros depende da fosfina e da normalidade do sal fundido, para os sistemas catalíticos apresentados na tabela 20 estes variam de 83 a 95%. Os valores mais elevados foram observados em reações onde não foram usadas fosfinas (reação III, N=0,53) e naquelas onde se usou a tributilfosfina (reação V). Comparando as reações II e III (sem fosfina) observa-se que para sais mais ácidos obtém-se valores de seletividade mais baixos na fração C₆.

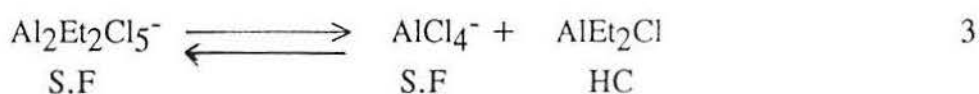
As seletividades obtidas na fração C₆ são interessantes, principalmente quando usa-se a triisopropilfosfina como ligante, chega-se a valores de 75% em dimetil-butenos. Este produto é particularmente interessante se pensarmos em hidrogenar ou eterificar os componentes antes de adicionar na gasolina.

Apesar dos valores encontrados com relação à seletividade em dímeros e a seletividade na fração C₆ ser encorajadora, foi constatado que desde a primeira retirada de produtos a fase hidrocarboneto apresentava uma coloração amarela, uma dosagem com EDTA (em presença de trietanolamina para eliminar a interferência do alumínio), mostrou que aproximadamente a metade do níquel colocado encontrava-se nesta amostra.

Uma diminuição brusca na atividade da reação foi observada desde a primeira retirada da fração hidrocarbonada.

A perda de metal na fase orgânica merece especial atenção uma vez que se constitui limitação tecnológica ao processo, comprometendo as bases estabelecidas como vantagens do sistema.

Sabe-se que em um sal a base de AlEtCl₂ de normalidade entre 0,5 e 0,66, as espécies aniônicas presentes são AlEtCl₃⁻ e Al₂Et₂Cl₅⁻, das quais as proporções dependem do título do sal fundido. Na presença de um hidrocarboneto a espécie aniônica dimérica sofre uma transformação do tipo (equação 3):



S.F = sal fundido

H.C = hidrocarboneto

Conforme discutido na referência (84).

O AlEt₂Cl é extraído pela fase hidrocarbonada. Este equilíbrio pode ser completamente deslocado para a direita se a fase hidrocarboneto sobrenadante for renovada, este é exatamente o caso da dimerização do propeno com retirada de produtos. A extração do AlEt₂Cl tem como efeito a diminuição do título do sal, que tende para 0,5, e a formação do ânion AlCl₄⁻ ao lado do ânion AlEtCl₃⁻. Devido a solubilidade do complexo de níquel em presença de AlEt₂Cl este parte para a fase hidrocarbonada,

deixando assim o sal fundido sem o complexo de níquel no decorrer das retiragens de produto, diminuindo a atividade.

Com o objetivo de obter-se um sal fundido onde a desproporção mostrada na equação 3 não aconteça, partiu-se para os sais do tipo MBIC/ AlCl₃/ AlEtCl₂, cujos resultados obtidos serão apresentados a seguir.

8.2. OS SAIS FUNDIDOS A BASE DE MBIC / AlCl₃ / AlEtCl₂

Os primeiros experimentos realizados empregaram sais de normalidade o mais próximo possível de 0,5, ou seja, N=0,49 e N= 0,47 . Nos dois casos AlEtCl₂ que é necessário para a formação da ligação níquel-carbono foi adicionado para obter-se um sal de Ng=0,52 . A tabela 21 mostra os resultados obtidos.

Tabela 21 -Influência da normalidade do sal fundido na reação de dimerização do propeno.
Sistema catalítico NiCl₂.2L. Sal MBIC/ AlCl₃ / AlEtCl₂. Ng= 0,52

REAÇÃO	L	N	T °C	F.R(1/s)	% C6	%DMB	%MP	n-H
VII a	PiPr ₃	0,49	-15	4,0	81	78	20	2
VII b					81	39	50	11
VIII	PnBu ₃	0,49	+5	3,8	93	25	65	10
IX a	PiPr ₃	0,47	-15	1,7	85	75	23	2
IX b					88	67	30	3
X	PnBu ₃	0,47	+5	2,4	97	33	61	5

F.R= número de mols de produto/(número de mols de catalisador. tempo)

Nº mols de níquel= 0,1 mmol

a = primeira retirada

b = segunda retirada

As reações catalíticas onde a temperatura utilizada não é -15°C (PBu_3), é devido ao fato destas não apresentarem atividade catalítica a esta temperatura, por isso escolhemos $+5^{\circ}\text{C}$ como temperatura de trabalho.

Nestes experimentos foi notável a diferença das curvas de absorção de propeno, para os sais de normalidade 0,47 e 0,49, mostradas na figura 20 para as reações VII e IX.

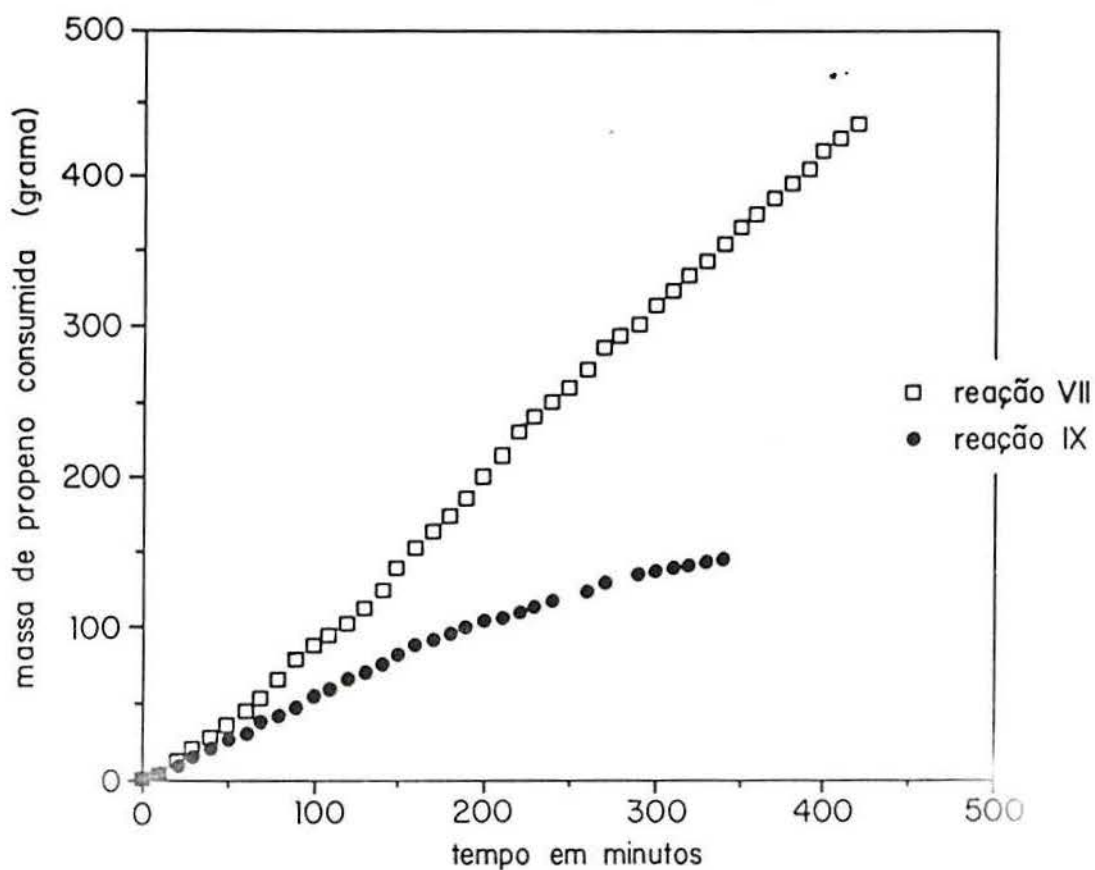


Figura 20 - curvas de absorção de propeno.

Como podemos observar nas curvas de absorção, para o sal mais ácido temos um acréscimo na atividade, enquanto que para o sal menos ácido esta diminui.

Podemos ver que os valores de seletividade na fração C₆ para um mesmo ligante (na primeira retirada de produtos) são comparáveis independente da normalidade do sal. Observa-se que para o sal mais ácido N=0,49 a seletividade em dímeros é mais baixa.

No caso da triisopropilfosfina notou-se um decréscimo brusco na seletividade em 2,3 dimetil butenos para o sal 0,49, chegando já na segunda retirada de produtos a valores de 39% na reação VII, fato este não muito marcante para um sal menos ácido onde o valor de 2,3 dimetil butenos era de 67% na segunda tiragem (reação IX). Para a tributilfosfina os valores obtidos de seletividade em 2,3 dimetilbutenos não variam com as retiradas de produtos.

Devido a dificuldade de trabalhar neste domínio de normalidade, e em função dos resultados obtidos , partimos para testes empregando sais básicos N=0,45 e sais ácidos N=0,55 (nos dois casos AlEtCl₂ foi adicionado , no sal 0,45 para obter-se um sal Ng=0,52 e no sal N=0,55 para obter-se um sal Ng=0,57).

Podemos dizer que foram usados dois tipos de sais:

Sais do tipo A: percentagem molar de AlCl₃ < 50

Sais do tipo B: percentagem molar de AlCl₃ > 50

A tabela 22 mostra os resultados obtidos para as reações empregando estes dois sais.

Tabela 22 - Influência da normalidade do sal fundido (MBIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2) e do ligante na dimerização do propeno. Precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$.

REAÇÃO	S.F	L	T°C	F.R	%C6	%DMB	%MP	%nH
XI	A	PnBu_3	+5	1,0	95	34	60	6
XII	A	PiPr_3	-15	1,5	82	79	19	2
XIII	A	PCy_3	+5	0,6	81	77	21	2
XIV	A	PBz_3	+5	1,3	77	49	47	4
XV	B	PnBu_3	+5	1,2	90	33	62	5
XVI	B	PiPr_3	-15	4,8	79	83	15	2
XVII	B	PCy_3	-15	3,1	80	84	15	1
XVIII	B	PBz_3	+5	1,9	77	43	52	5
XIX	B	Py	+5	2,3	83	7	74	19
XX	B	PBz_3	-15	1,3	78	46	51	3
XXI	B	$\text{P}_{(\text{C}_6\text{H}_12(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3}$	+5	1,8	72	20	73	7

F.R= número de mols de produtos/ (número de mols de catalisador.tempo)

n° de mols de níquel = 0,1 mmol

A: $N_{\text{AlCl}_3} = 0,45$;

B: $N_{\text{AlCl}_3} = 0,55$.

N_{AlCl_3} = normalidade do sal fundido antes da adição de AlEtCl_2

Nos casos onde a temperatura utilizada foi de +5 °C, foi devido à falta de absorção de propeno a - 15°C , salvo no caso da tribenzilfosfina que apresenta aproximadamente a mesma atividade independentemente da temperatura de reação, para uma mesma pressão. Devemos salientar mais uma vez que a atividade do sistema é fortemente dependente da eficiência da agitação, conseqüentemente nossos resultados provavelmente não representam uma limitação química.

Novamente observou-se o comportamento descrito anteriormente para as curvas de absorção de propeno, ou seja, podemos traçar duas curvas características para todas as

reações usando o sal do tipo A e para aquelas usando o sal do tipo B. A figura 21 mostra estas curvas.

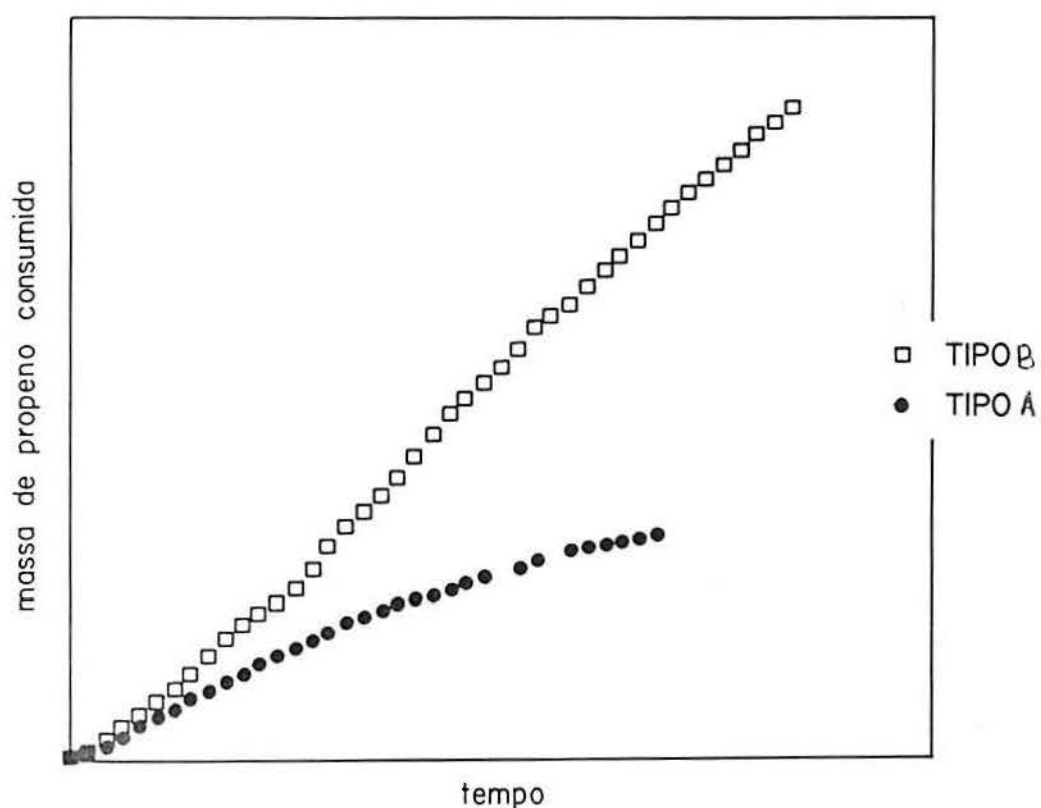


Figura 21 - Curvas características de absorção do propeno para os sais do tipo A e B. Estas curvas dão uma idéia da atividade dos diferentes sistemas no decorrer da reação.

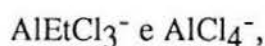
A curva A também é característica para as reações onde usou-se um sal a base de $AlEtCl_2$. Então para os sais a base de $AlEtCl_2$ e para os sais do tipo A temos provavelmente uma transformação como mostrado anteriormente na equação 3.

Para os sais do tipo B observamos um aumento na atividade da reação. A seguir mostraremos a possível interpretação para o fato:

Nós sabemos que as misturas MBIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 , nas quais o título global em alumínio é compreendido entre 0,5 N e 0,66 N, contém os seguintes ânions dinucleares (84):

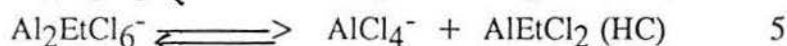
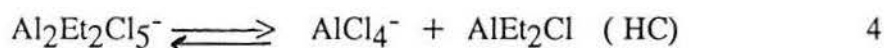


Em equilíbrio com as espécies mononucleares



Não existem ácidos de Lewis livres no meio.

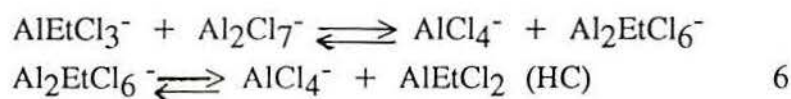
Foi mostrado (84) que em presença de um hidrocarboneto as duas primeiras espécies se transformam segundo as reações (equações 4 e 5):



(HC) = hidrocarboneto

e que estes equilíbrios podem ser completamente deslocados para a direita pela extração contínua por um hidrocarboneto, este fenômeno é exatamente o que acontece no caso da dimerização com retirada contínua dos dímeros.

Contrariamente as espécies dinucleares, as espécies mononucleares não se transformam, assim um sal de título inferior a 0,5 N, que contém somente as espécies AlEtCl_3^- e AlCl_4^- não é modificado em presença de um hidrocarboneto; a transformação é via as espécies dinucleares (equação 6):



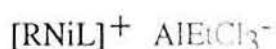
(HC) = hidrocarboneto

Dois casos podem se apresentar:

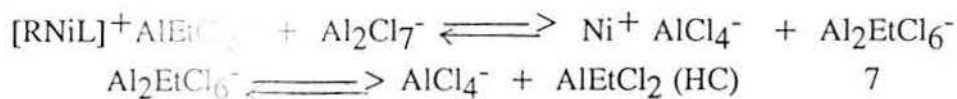
Se o título em AlCl_3 do sal de partida é superior a 0,5 N (por exemplo 0,55; caso B) a extração total das espécies organometálicas de alumínio conduz a um sal ácido que contém somente as espécies AlCl_4^- e Al_2Cl_7^- .

Se o título em AlCl_3 do sal de partida é inferior a 0,5 N (por exemplo 0,45 ; caso A) a extração continuará até atingir-se a neutralidade (0,5 N) e os ânions presentes serão, segundo a quantidade de AlEtCl_2 introduzida no início , ou AlCl_4^- ou AlCl_4^- e AlEtCl_3^- .

Podemos fazer a hipótese de que a espécie catiônica de níquel irá de preferência se associar ao ânion mais básico, a saber AlEtCl_3^- :



No caso do sal do tipo B a extração de uma (pequena) quantidade de alquilalumínio pelo hidrocarboneto (equação 5) conduz, como para a equação 6, a uma troca levando a um ânion menos básico:



(HC) = hidrocarboneto

o que pode explicar um aumento na atividade .

No sal do tipo A o ânion mais básico está sempre presente.

Nos dois casos, a extração de um alquilalumínio é acompanhada da extração de uma parte do níquel. Portanto é interessante adicionar o mínimo possível de AlEtCl_2 .

O uso de diferentes ligantes resulta em diferentes valores de atividade, a figura 22 mostra as curvas de absorção de propeno em função do tempo para as reações XV, XVI, XVII e XIX.

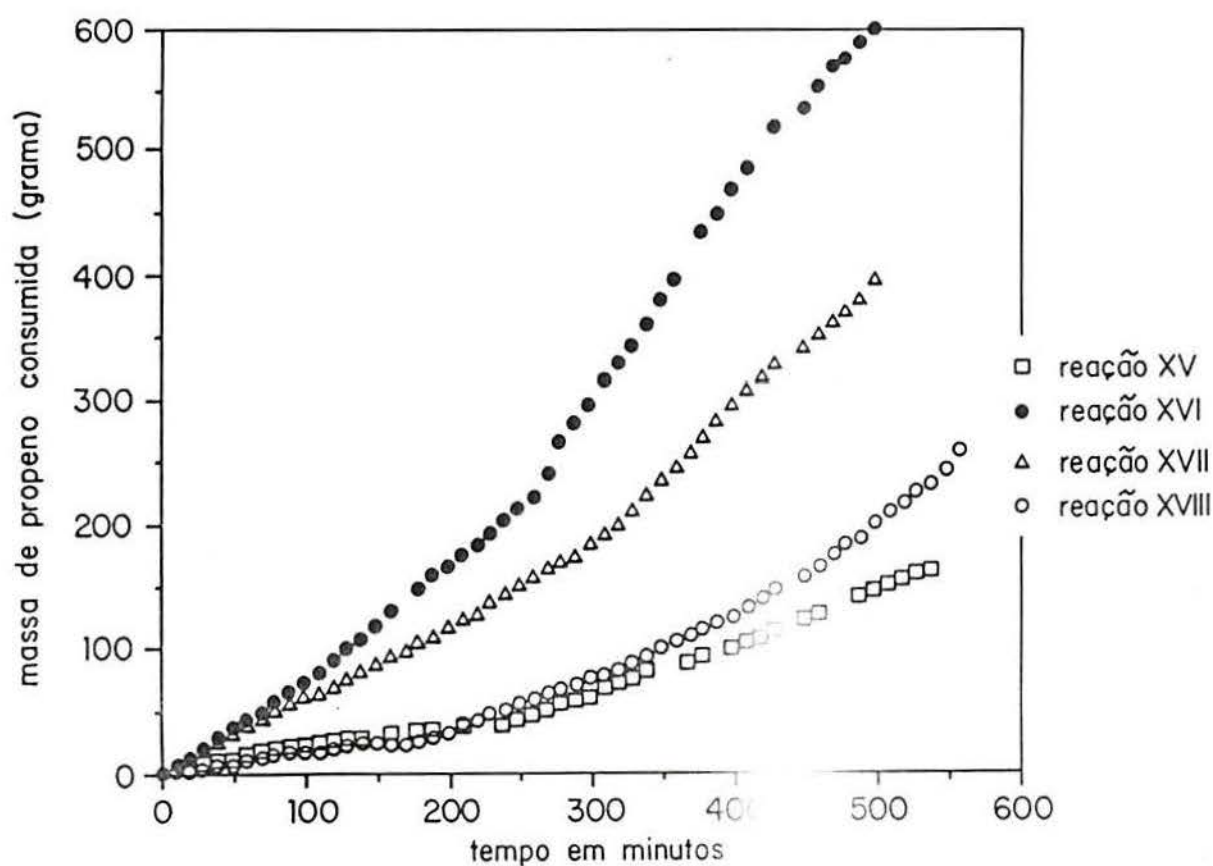


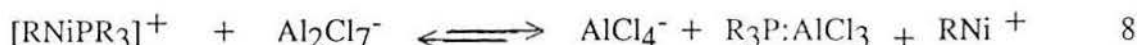
Figura 22 - Curvas de absorção de propeno em função do tempo.

Nas reações onde se usou a tribenzilfosfina (reações XVIII e XX) e na reação onde se usou a 2-etilhexilfosfina (reação XXI), observou-se uma variação interessante de cor. Do vermelho ao verde escuro no caso da tribenzilfosfina , e de vermelho a azul no caso da 2-etilhexilfosfina. Isto é certamente a indicação de uma mudança da geometria do complexo Ni^{II} antes da alquilação (troca Cl⁻ /Et⁻): pode-se sugerir que ao menos um ânion Cl⁻ se complexa sobre o níquel conduzindo a uma espécie aniônica octaédrica ou tetraédrica . Mas este fato deverá ser confirmado por espectroscopia UV. Neste período nenhuma absorção de propeno foi observada. Após um período de aproximadamente 60 minutos observou-se a passagem de verde ou azul ,dependendo do ligante fosfina , para o amarelo começando ao mesmo tempo a absorção de propeno.

Nas reações onde usa-se a triciclohexilfosfina e a triisopropilfosfina como ligante obtém-se no início da reação, valores elevados de quantidade de 2,3 dimetil butenos (79% a 84%), mas observa-se um decréscimo na seletividade com o passar do tempo, para os sais do tipo B (ver em anexo reações 29- XVI e 35-XVII), na retirada de produtos número 6 (aproximadamente 360 gramas de propeno transformado), resta menos de 10 % de dimetil 2,3 butenos, isto é, a composição se aproxima daquela obtida na ausência de fosfinas .

Podemos dar a seguinte explicação para este fato:

A desapareção progressiva do " efeito fosfina " no caso das fosfinas mais básicas e para os sais mais ácidos sugere a existência de uma interação ácido-base que poderá ser do tipo (equação 8) :



Um estudo por RMN provavelmente poderá provar a existência desta complexação.

Este fenômeno não é observado com um sal do tipo A.

Nas reações com os outros ligantes menos básicos (tributilfosfina, tribenzilfosfina (reação a -15°C)) a seletividade se mantém constante ao longo da reação.

Para conservar as vantagens próprias aos dois sais, ou seja, a boa atividade observada no sal do tipo B e a boa seletividade no sal do tipo A, focalizamos nossos esforços na resolução do problema da diminuição da seletividade quando usa-se a triisopropilfosfina e a triciclohexilfosfina como ligante e um sal do tipo B (suprimir a reação 8).

Passamos então a duas soluções possíveis:

- A- Através do uso de indicadores coloridos (85) obter-se um sal com normalidade exatamente 0,50, evitando assim a existência de $AlCl_3$ livre.
- B- Combinar a um sal fundido do tipo B uma base à qual o $AlCl_3$ livre se ligasse preferencialmente que à fosfina.

A seguir descreveremos os resultados obtidos nestas duas fases.

A - O USO DE INDICADORES COLORIDOS

A referência (85) discute a relação entre a força ácida de vários alquils metal e sua atividade catalítica na polimerização catiônica. A força ácida foi determinada qualitativamente pela mudança de cor de um indicador de Hammett e a acidez foi determinada por titulação com amina usando um indicador de Hammett.

Nós tentamos alguns dos indicadores descritos na referência (85), para os testes sintetizamos dois tipos de sal fundido $AlCl_3$ ou seja, dos tipos A e B. Para cada ensaio colocou-se sobre 2 ml de sal fundido aproximadamente 1 mmol do complexo escolhido como indicador colorido. Os resultados não foram muito encorajadores, ou seja, as cores obtidas para um sal do tipo B não eram facilmente diferenciadas daquelas obtidas para um

sal do tipo A, mostrando que há uma competição entre a base indicador colorido e as espécies Cl^- , os três primeiros complexos indicador colorido utilizados (ver tabela 23) são mais básicos que as espécies Cl^- . A tabela mostra os indicadores testados e as cores observadas em cada caso.

Tabela 23- indicadores coloridos.

INDICADOR	SAL TIPO A	SAL TIPO B
Dimetilamino azobenzol	vermelho	vermelho
4 fenilazodifenilamina	violeta	violeta
Antraquinona	amarelo	amarelo
Dibenzilideno acetona	amarelo	laranja

Quando passava-se para o sal do tipo B mais ácido mudava a intensidade da cor, passando-se para uma tonalidade mais escura, mas de difícil percepção. O único indicador onde observamos uma mudança mais acentuada foi o dibenzilideno acetona, que varia de amarelo a laranja quando passa-se de um sal básico tipo A para um sal ácido tipo B.

Usando este indicador tentamos sintetizar um sal fundido exatamente $N=0,50$, partindo-se de um sal de $N=0,45$ e adicionando-se sobre este um sal ácido até observar a troca de cor. A viragem não efetuou-se exatamente em $N=0,50$ pois, verificou-se um comportamento do tipo sal B. Para o teste catalítico escolheu-se a triciclohexilfosfina como ligante, e obteve-se para a primeira retirada de produtos um valor de 79% de 2,3 dimetil butenos, após um consumo de propeno de 330g, ou seja, na amostra número 6 o valor de 2,3 dimetil butenos era de 7% (reação 41 em anexo).

Com este resultado vimos que seria muito difícil obter um sal com uma normalidade exata, assim passamos para os testes usando um sal do tipo B, onde adicionamos diferentes bases, com a finalidade de observar o comportamento do sistema catalítico.

B- O USO DE SAIS FUNDIDOS MBIC/AlCl₃/AlEtCl₂ DO TIPO B TAMPONADOS.

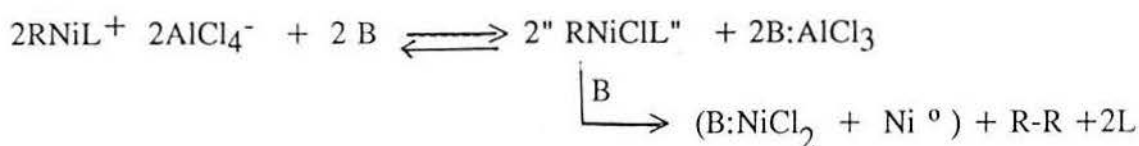
Como já foi mencionado anteriormente a diminuição na seletividade em 2,3 dimetil butenos quando usa-se a triisopropilfosfina ou a triciclohexilfosfina pode ser explicado fato destas fosfinas (mais básicas e mais impedidas estéricamente que a tributilfosfina) partirem do níquel para irem se ligar ao AlCl₃ (potencialmente livre) presente no sal fundido.

Com o objetivo de evitar que isto ocorra, ou seja, que a fosfina se ligue ao AlCl₃ (equação 8), teríamos que adicionar uma base que satisfaça as seguintes exigências:

- Que seja suficientemente básica para complexar-se ao AlCl₃ livre ao invés da fosfina:



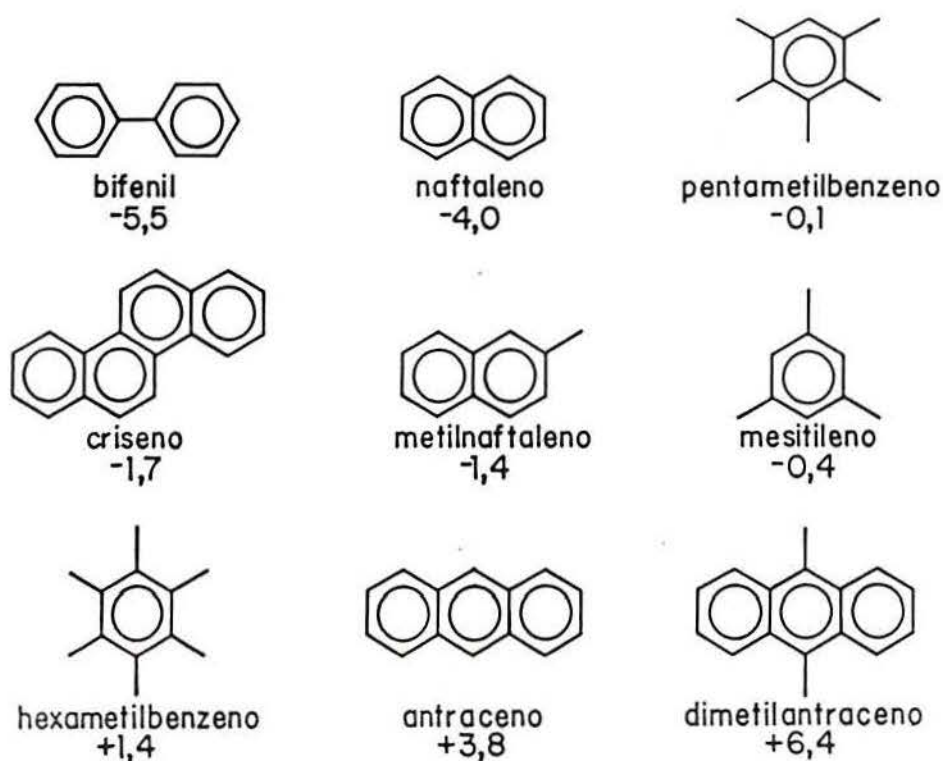
- Que não seja básica a ponto de desativar o complexo de níquel. É conhecido que as bases "duras" decompõem os complexos de níquel segundo as reações:



Temos então que achar um equilíbrio entre "força" e "dureza".

Os hidrocarbonetos aromáticos (frequentemente usados em catálise homogênea) são bons candidatos, se pensarmos nas características acima descritas como sendo necessárias a um bom desempenho de sistema. Nós sabemos que eles complexam o próton H⁺ ou os ácidos de Lewis. Eles apresentam uma grande gama de basicidade. Esta basicidade pode ser medida por UV (86) . A tabela 24 apresenta a basicidade para alguns hidrocarbonetos aromáticos(86).

Tabela 24 - Basicidade de alguns hidrocarbonetos aromáticos (86).



Nestas reações o complexo hidrocarboneto escolhido foi adicionado (2,0-4,0 mmol dependendo da reação, ver tabela I em anexo) ao sal fundido, do tipo B, uma coloração amarela é percebida instantaneamente no momento da adição. Após esta mistura (sal fundido + hidrocarboneto) é adicionada no reator contendo o complexo de níquel e como nas outras reações observa-se uma mudança de cor simultaneamente ao início da absorção de propeno e da elevação da temperatura. Nos complexos $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PCy}_3$ observa-se uma mudança de cor do vermelho sangue ao amarelo.

Como nas outras reações observou-se um crescimento da fase hidrocarboneto , quando o reator enche desliga-se a agitação , retira-se os produtos, religa-se a agitação novamente e a reação recomeça. Este procedimento é repetido quantas vezes for necessário.

A tabela 25 apresenta os resultados de seletividade e atividade obtidos com este sistema catalítico.

Tabela 25 Influência do meio e dos ligantes na seletividade da reação. Precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$, sal fundido tipo B ($\text{MBIC}/\text{AlCl}_3$ 0,55 + AlEtCl_2 $N_g = 0,57$.)

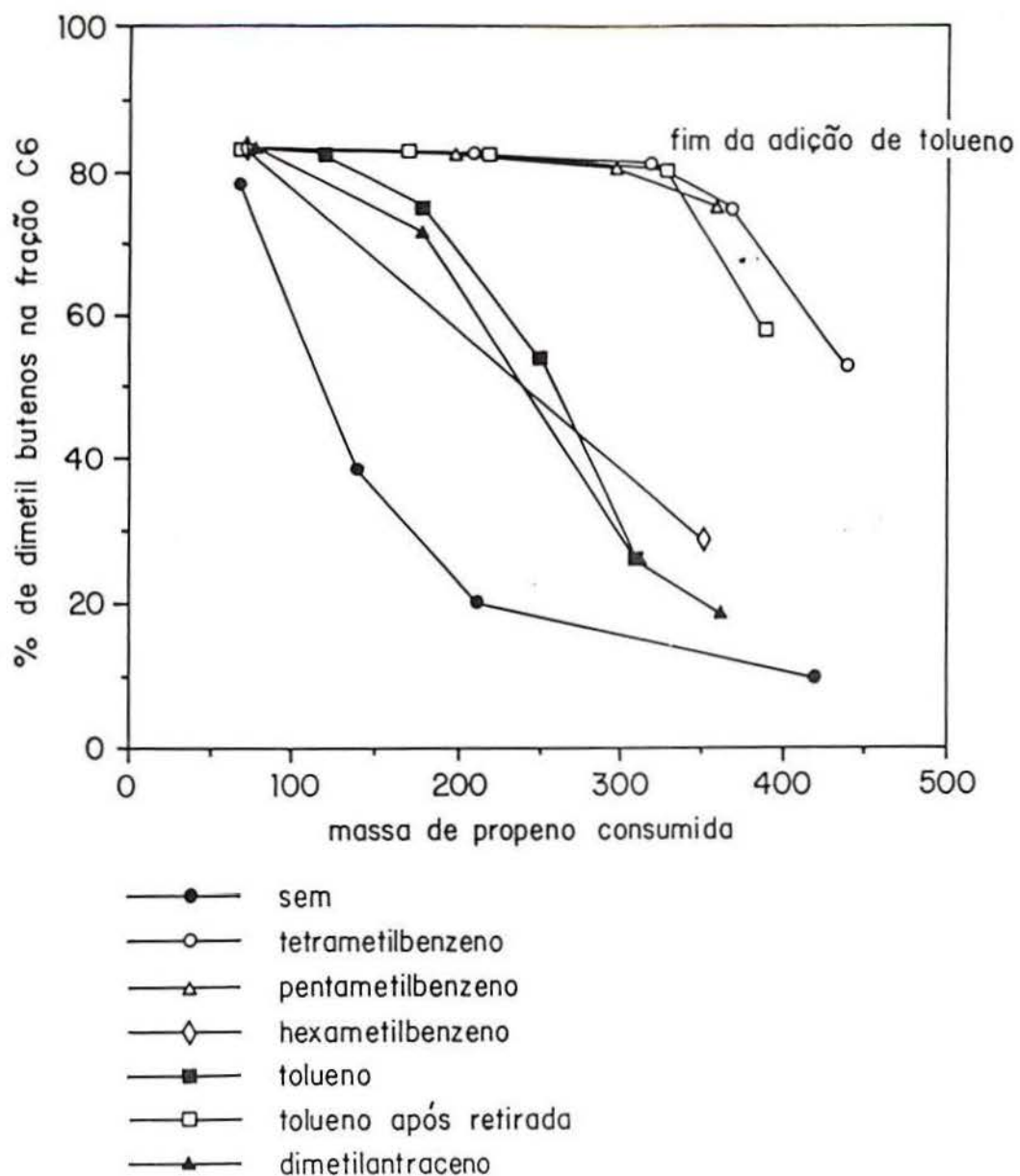
REAÇÃO	AROMÁTICO	L	F.R (1/s)	% C6	% DMB	%MP	%nH
XXII	tetrametilbenzeno	PiPr_3	3,5	78	84	15	1
XXIII	tetrametilbenzeno	PCy_3	2,0	78	84	15	1
XXIV	pentametilbenzeno	PiPr_3	2,5	79	83	15	2
XXV	hexametilbenzeno	PiPr_3	3,4	81	84	15	2
XXVI	metilnaftaleno	PiPr_3	3,5	78	84	15	1
XXVII	tolueno	PiPr_3	2,6	78	83	15	2

F.R = número de móis de produto/(número de móis de catalisador.tempo)

T= -15°C número de móis de níquel = 0,1 mmol

A adição de um hidrocarboneto aromático ao sistema possibilita manter a seletividade em 2,3 dimetil butenos constante além da primeira tiragem de produtos, mas esta acaba por se modificar, ou seja , a seletividade em 2,3 dimetil butenos diminue.

A figura 23 mostra a seletividade em 2,3 dimetil butenos em função da massa de propeno consumida para diversos hidrocarbonetos aromáticos.



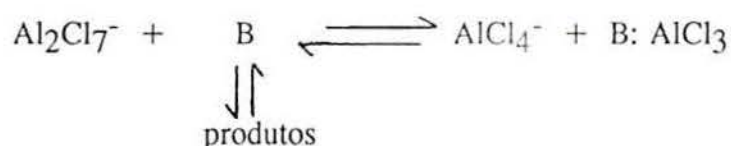
Tolueno após retirada = 2,0 mmóis de tolueno após cada retirada de produtos.

Figura 23 - Influência do complexo aromático na seletividade em 2,3 dimetil butenos em função da massa de propeno consumido.

Se observarmos as curvas obtidas quando utiliza-se diferentes hidrocarbonetos aromáticos, veremos que quando adiciona-se tetrametilbenzeno ou pentametilbenzeno,

obtém-se valores constantes na seletividade de 2,3 dimetil butenos até valores elevados de conversão de propeno (aproximadamente 350 g), enquanto com o tolueno observa-se um efeito bastante limitado. O efeito se correlaciona diretamente com a ordem de basicidade: pentametilbenzeno ~ tetrametilbenzeno >> tolueno. O uso de hexametilbenzeno não trouxe o resultado esperado. Devido a sua basicidade elevada esperava-se obter uma seletividade constante em 2,3 dimetil butenos, até valores elevados de propeno convertido, mas devido a sua insolubilidade no sal fundido, a seletividade em 2,3 dimetil butenos decresceu rapidamente .

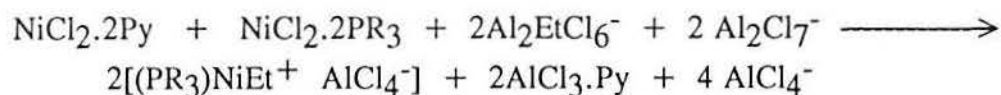
Uma análise cromatográfica mostra que uma parte do tolueno adicionado é extraído pelos dímeros, e se encontra então pouco a pouco dissolvido; Por este motivo nós fizemos uma reação, na qual adicionamos após cada retirada de produtos (ver figura 23), com excessão da penúltima , 2 mmóis de tolueno (reação XXVII). Nós observamos que a seletividade em DMB é mantida enquanto o tolueno é adicionado. Isto mostra a existência do equilíbrio:



8.3 O USO DE MISTURAS DE COMPLEXOS DE NÍQUEL

Apesar dos resultados de seletividade e atividade observados para o sistema catalítico estudado serem elevados, o uso de um complexo com duas fosfinas torna o processo caro. Com o objetivo de obter-se uma fosfina sobre cada mol de níquel partiu-se para a catálise utilizando-se uma mistura 1:1 de dois complexos de níquel, ou seja, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3 + \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$, esta mistura, em presença de sal fundido, conduz a uma redistribuição de uma fosfina sobre cada níquel, a piridina (base mais dura) vai provavelmente se complexar com o AlCl_3 , a fosfina (base mais mole) vai preferencialmente sobre o níquel.

Esquemáticamente pode-se escrever:



Esta mistura permite :

- aumentar a atividade do sistema no caso onde usa-se a butilfosfina ;
- dividir por dois o preço da fosfina em todos os casos.

A tabela 26 apresenta os resultados obtidos utilizando-se este sistema catalítico.

Tabela 26 - Resultados obtidos com uma mistura 1:1 dos complexos $\text{NiCl}_2.2\text{PR}_3$: $\text{NiCl}_2.2\text{Py}$. Influência na atividade e seletividade do sistema. Sal do tipo B.

REAÇÃO	R	T	F.R(1/s)	%C6	%DMB	%MP	%nH
XXVIII	Bu	+5	2,5	89	34	61	5
XXIX*	iPr	-15	2,7	78	84	15	1

* com tetrametilbenzeno

Como podemos ver os valores de seletividade em 2,3 dimetil butenos são os mesmos obtidos que quando utiliza-se o complexo $\text{NiCl}_2.2\text{PiPr}_3$ sozinho, a atividade do sistema permanece aproximadamente a mesma nos dois casos. No caso da tributílfosfina observa-se um aumento na atividade do sistema.

8.4- EFEITO DA TEMPERATURA

Nos sais do tipo MBIC/ AlEtCl_2 o complexo $\text{NiCl}_2.\text{PiPr}_3$ (reações 1, 2 e 3 em anexo) é estável e ativo a -15°C , quando a temperatura se aproxima de 0°C observa-se uma degradação do complexo (surgimento de uma coloração preta) e sua desativação.

Para este mesmo sal o complexo $\text{NiCl}_2.2\text{PBu}_3$ é ativo e estável a temperaturas de -15°C (reações 11 e 12 em anexo), a temperaturas de 0°C (reação 13 em anexo) e a temperaturas de 15°C (reação 14 em anexo). Para todas estas temperaturas a seletividade é análoga, mas a 15°C observa-se uma desativação mais rápida do catalisador (aparência de coloração preta).

Para o complexo $\text{NiCl}_2.2\text{Py}$ e para o mesmo sal fundido (MBIC/ AlEtCl_2) não observou-se nenhuma absorção de propeno a -15°C , a -5°C o complexo é estável e observa-se uma absorção de propeno (reações 15 e 16 em anexo).

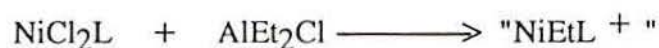
Para os sais do tipo A e B (MBIC/ $\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$) observa-se que os complexos $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Bu}_3$ (reações 20,21,27,30,31 em anexo) e $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ (reações 37,39 e 40 em anexo) não apresentam atividade catalítica a -15°C , a temperatura de 5°C estes complexos são estáveis e ativos na catálise de dimerização do propeno. O complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PBz}_3$ apresenta atividade catalítica a -15°C (reação 38 em anexo) e a 5°C (reações 34 e 36 em anexo). Mas para um sal do tipo B observa-se que a temperatura de 5°C a seletividade na fração C6 é modificada (reação 36), este fato não é observado na reação a -15°C (reação 38).

Para os mesmos sais fundidos (tipo A e B) observa-se que o complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$ é estável e ativo a temperaturas de -7°C (reação 18 em anexo) e a -15°C (reações 19,22,29,43,45,46,47,48,49 em anexo), e que mesmo após nove horas de reação (para um sal do tipo B- reação 49 em anexo) o sistema é ativo e apresenta uma coloração amarela. A temperatura de 5°C observa-se uma desativação rápida deste complexo (reações 52 e 53 em anexo), mas a coloração amarela é mantida, contrariamente as reações realizadas com um sal MBIC/ AlEtCl_2 este não se torna preto. O complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PCy}_3$, para um sal do tipo A, apresenta atividade catalítica muito baixa a -15°C , o que nos levou a utilizar uma temperatura de 5°C (reação 33 em anexo), observou-se uma desativação rápida do sistema catalítico, mas sem mudança de coloração. Para um sal do tipo B este complexo apresenta um comportamento idêntico ao complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$, ou seja, é estável e ativo a -15°C (reações 35, 44 em anexo), a temperatura de 5°C se desativa rapidamente (reação 54 em anexo), sem mudança de coloração.

Este conjunto de resultados pode ser interpretado como segue.

A diferença de comportamento do níquel nos sais MBIC/ AlEtCl_2 e MBIC/ $\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$ é provavelmente devido à diferença de dissociação destes sais em função de suas composições, este modo de dissociação foi mostrado por espectroscopia Raman em presença de hidrocarbonetos (84), como mostrado nas equações 4 e 5.

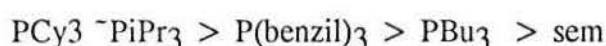
O composto AlEt_2Cl é um agente alquilante mais enérgico que AlEtCl_2 : mesmo a temperaturas de -15°C ele pode realizar a troca Cl^-/Et^- qualquer que seja o complexo de níquel, isto acontece mais dificilmente com o AlEtCl_2 .



A $+5^\circ\text{C}$ ele provoca uma dupla troca e a formação de níquel metálico:



A reação de alquilação cresce na ordem:



Se a basicidade do ligante favorece a alquilação , nós somos conduzidos a supor que a formação do complexo catiônico acontece antes da troca :



Este fato sugere que os equilíbrios 4 e 5, que foram colocados em evidência em presença de uma fase hidrocarboneto existem dentro do sal fundido.

A desativação a $+5^\circ\text{C}$ dos complexos com PCy_3 e PiPr_3 sem formação de níquel metálico sugere uma ruptura do ligante.

A referência (87) mostra que a idéia de que a ligação fósforo-carbono é quimicamente inerte é falsa, e que a quebra desta ligação tem sido observada esporadicamente em reações organometálicas. Este fato pode ser aplicado para tentar-se uma possível explicação para a desativação das reações usando triisopropil e triciclohexil como ligante a temperatura de 5°C , podendo-se sugerir a seguinte reação de clivagem:



Tornando assim o complexo de níquel não ativo.

8.5- REAÇÕES EXPLORATÓRIAS

Estas reações foram feitas com o objetivo de testar novos sistemas catalíticos, que possam apresentar uma seletividade e atividade interessantes nas reações de oligomerização do propeno em sais fundidos.

8.5.1 - ISOMERIZAÇÃO

Com o objetivo de obter o máximo de dímeros eterificáveis (dupla ligação em um carbono terciário), tentamos isomerizar os M4P (não eterificáveis) em M2P. Entretanto, o problema não é fácil a resolver: a migração da dupla ligação para um carbono terciário é difícil.

Deixamos o sistema catalítico e os produtos da reação sob argônio e agitação durante 24 horas (reações 5,6 e 10 em anexo). Observou-se que o sistema apresenta uma seletividade limitada para a isomerização. Na reação 5 obteve-se uma variação de 40 % em M2P2 a 62% após 24 h sob argônio e agitação a temperatura ambiente.

8.5.2- O USO DE ÁGUA

Nosso objetivo foi aumentar a quantidade da fração C9, com base em um resultado obtido acidentalmente (reação 37 em anexo) onde obteve-se depois da primeira retirada de produtos uma quantidade importante de C9, aproximadamente 45%, devido a este resultado decidiu-se fazer reações colocando água através do uso de um complexo de níquel hidratado o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em mistura com o complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$. A tabela 27 mostra os resultados obtidos.

Tabela 27 -Reações de oligomerização do propeno em sais fundidos, influência do complexo hidratado $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na seletividade da reação. Sal fundido $\text{MBIC}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$ do tipo B.

REAÇÃO	mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	F.R (1/s)	% C6	% C9	% C12+
XXX	0,05	1,0	84	12	4
XXXI	0,02	1,0	77	15	8

T = + 5°C

número total de mols de níquel = 0,1mmol

O efeito não foi o esperado, a seletividade obtida é análoga à obtida para uma reação usando somente a piridina como ligante, a mudança de seletividade é provavelmente devida a um outro fator que não identificamos. Notamos uma diminuição na atividade da reação.

8.5.3- SAIS DO TIPO HALETOS DE TRIMETILFENILAMÔNIA/ AlCl_3 / AlEtCl_2

Estas reações foram realizadas com o objetivo de testar a seletividade e atividade do complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$ nestes sais.

Dois tipos de sais foram testados, o primeiro usando o cloreto de trimetilfenilamônia (TMFAC) e o segundo usando o iodeto de trimetilfenilamônia (TMFAI) como base.

O sal TMFAC / AlCl_3 / AlEtCl_2 em presença do complexo de níquel apresenta uma coloração vermelha que passa ao amarelo simultaneamente ao começo da absorção de propeno. O sal TMFAI/ AlCl_3 / AlEtCl_2 apresenta uma coloração vermelha no início da reação, passando para marrom escuro no momento em que começa se observar um consumo de propeno.

A tabela 28 mostra os resultados obtidos usando estes dois sais.

Tabela 28 - seletividade e atividade da reação de oligomerização do propeno pelo complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$ em sais fundidos do tipo haleto de trimetilfenilamônia/ AlCl_3 / AlEtCl_2 .

REAÇÃO	BASE	Ng	F,R (1/s)	% C6	% DMB	% MP	% nH
XXXII	TMFAC	0,67	1,4	48	57	35	7
XXXIII	TMFAI	0,69	2,0	58	17	67	16

T= - 2°C

número de móis de níquel= 0,1mmol

O grande inconveniente destes sais é que eles não apresentam uma faixa de normalidade interessante onde são líquidos a baixas temperaturas, por isso utilizamos sais mais ácidos, que são viscosos, mas de possível agitação a -2°C (nesta temperatura a tiisopropilfosfina não se desativa), Os resultados obtidos mostram que obtém-se uma atividade catalítica com estes sais, mas com este complexo catalítico os resultados obtidos não são interessantes.

8.5.4- COMPLEXOS DE PALÁDIO

No decorrer do trabalho, nós nos interessamos pela dimerização do propeno catalizada pelos complexos de paládio usando sais fundidos como solvente. Utilizamos os complexos $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$ em sal MBIC/ AlEtCl_2 e o complexo $\text{Pd}_2(\text{alil})_2\text{Cl}_2$ em sais MBIC/ AlCl_3 do tipo A, B e MBIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 do tipo B.

Os complexos de paládio são solúveis no sal fundido, apresentando uma baixa atividade, ou nenhuma atividade na catálise do propeno. Nas reações onde se obteve uma atividade catalítica os produtos são pesados, sendo impossível analisar por cromatografia

gasosa, o que explica a dificuldade de agitar depois que se obtém um certo volume de produtos, e a dificuldade de decantação das duas fases no final da reação. A tabela 29 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 29 - Reações de dimerização do propeno por complexos de paládio, em sais fundidos.

REAÇÃO	COMPLEXO	SAL FUNDIDO	N	F.R (1/s)	PRODUTOS
XXXIV	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	MBIC/ AlEtCl_2	0,55	-	-
XXXV	$\text{Pd}_2(\text{alil})_2\text{Cl}_2$	MBIC/ AlCl_3	0,47	-	-
XXXVI	$\text{Pd}_2(\text{alil})_2\text{Cl}_2$	MBIC/ AlCl_3	0,55	0,1	pesados
XXXVII	$\text{Pd}_2(\text{alil})_2\text{Cl}_2$	MBIC/ $\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$	0,57	-	-

número de mols de paládio = 0,8 mmols

T = 20°C

Na reação XXXIV, não se observa nenhuma absorção de propeno, no entanto após aproximadamente 110 minutos de reação foi observado uma mudança de cor, do verde claro ao marron.

Na reação XXXV, o complexo catalítico em presença do sal fundido apresenta uma coloração amarela, e apresenta aspecto de emulsão, mesmo a 20°C. Na reação XXXVI a mesma coloração amarela é observada, mesmo no decorrer da reação. Os produtos da reação são viscosos, e após uma tentativa de separação por destilação (trape a trape) encontrou-se somente 6% de produtos leves.

Na reação XXXII observa-se logo no início da reação (primeiros 5 minutos) uma coloração amarela, mas logo observa-se a formação de Pd^0 e a coloração preta.

9- CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de um processo versátil para a obtenção de olefinas C6, para serem utilizadas como componentes para melhorar o índice de octanas na gasolina, seja por adição direta, seja por posterior eterificação ou hidrogenação. Os produtos desejados foram obtidos pela dimerização do propeno por complexos de níquel através da catálise homogênea e da catálise bifásica em meio iônico não aquoso (sais fundidos).

Na primeira parte deste trabalho obteve-se as olefinas C6 através da catálise homogênea, usando clorobenzeno como solvente e o complexo $Ni_2Cl_2(alil)_2$ como precursor catalítico associado a um co-catalisador ($AlEtCl_2$ ou $AlEt_2Cl$) na dimerização do propeno.

Este sistema, apesar de apresentar uma elevada atividade catalítica (até $12\ s^{-1}$) e a possibilidade de produzir olefinas com um bom índice de octanas ($(MON+RON)/2 = 92$), para as reações onde usou-se a PCy_3 como ligante, possui limitações que tornam o processo industrial oneroso.

Entre as principais dificuldades destacamos a dificuldade de separação do solvente e do catalisador dos produtos, e o não aproveitamento total do catalisador como na catálise heterogênea, o que torna proibitivo o uso de ligantes caros como fosfinas, necessárias a uma produção elevada de 2,3 dimetil butenos.

Tentando obter um sistema que apresentasse as vantagens da catálise homogênea e heterogênea, ou seja, facilidade de separação dos produtos, possuir todos os sítios ativos disponíveis e utilizar ao máximo o catalisador, partiu-se para a catálise bifásica.

Na segunda parte deste trabalho obteve-se as olefinas C6 através da dimerização do propeno por complexos de níquel do tipo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$, usando sais fundidos como solvente, este sistema catalítico é particularmente interessante devido a facilidade de separação final do catalisador dos produtos.

Os sais fundidos ácidos utilizados foram de três tipos:

-MBIC/ AlEtCl_2

-MBIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 de dois tipos

do tipo A: percentagem molar de $\text{AlCl}_3 < 50$;

do tipo B: percentagem molar de $\text{AlCl}_3 > 50$.

Nos sais do tipo A e do tipo B, AlEtCl_2 foi adicionado para a formação da ligação Ni-C necessária a catálise.

Para os sistemas MBIC/ AlEtCl_2 nossos resultados apresentam soluções interessantes para a produção de olefinas C6, seja para adicionar diretamente na gasolina, como componente para aumentar a octanagem (reações I a VI). Nestas reações os produtos principais são sempre os dimetil butenos (reação I) ou os metil pentenos (reações II a VI). Com os sistemas onde utiliza-se a triisopropilfosfina ou a tributilfosfina como ligante obtém-se valores elevados de produtos eterificáveis (devem conter a dupla ligação em um carbono terciário). A tabela 30 mostra estes valores.

Tabela 30 - Percentual de produtos eterificáveis com relação ao *propeno convertido*. Reações em sais do tipo MBIC/ AlEtCl_2 ácidos. Complexos $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3$.

REAÇÃO	PR_3	% DMB	%M2P	%M4P	%nH	% ETERIFICÁVEIS
I	PiPr_3	75	10	14	1	70,5
V	PBu_3	28	42	21	9	66,5

Os valores de produtos passíveis de serem eterificados é elevado variando entre 66,5 % a 70,5 %. Para um processo DIMERSOL este valor é de 46% com relação ao propeno convertido.

Os produtos obtidos quando se usa a triisopropilfosfina como ligante são interessantes para serem hidrogenados, chega-se a 75% de dimetil 2,3 butenos na fração C6 . O dimetil 2,3 butano apresenta um valor elevado de índice de octanas (MON+RON /2 =99).

Este sistema catalítico apresentou um grande inconveniente: A atividade do sistema decresce ao longo da reação, fato este devido a uma extração do complexo de níquel, que em presença de $AlEt_2Cl$ é solúvel e parte com este para os produtos, sendo extraído a cada retirada de produtos, provocando assim uma diminuição na atividade do sistema.

Partiu-se então para os sais do tipo MBIC/ $AlCl_3$ / $AlEtCl_2$ do tipo A e B, para impedir que o níquel parta para os dímeros, concluindo-se que:

- Para os sais do tipo A observou-se um comportamento semelhante aquele obtido para um sal do tipo MBIC/ $AlEtCl_2$, ou seja a atividade do sistema decresce com as retiradas de produto;

- Para os sais do tipo B observou-se que a atividade do sistema não diminuía com as retiradas de produtos, ao contrário aumentava, devido a extração do $AlEtCl_2$ pelos dímeros com o decorrer das retiradas de produtos, restando no sal fundido somente $AlCl_4^-$ e $Al_2Cl_7^-$ aumentando assim a acidez do sal fundido e conseqüentemente a atividade do sistema.

As quantidades de dimetil butenos são elevadas, chegando a 83-84% na fração C6 (reações XVI e XVII).

No decorrer da reação observou-se que a seletividade em dimetilbutenos diminui no decorrer das retiradas de produtos para as fosfinas mais básicas e mais impedidas estericamente, ou seja, para as reações onde usava-se a triisopropilfosfina e a triciclohexilfosfina como ligante, fato este não observado para a tributilfosfina. O uso de hidrocarbonetos aromáticos resolve este problema, seja pela adição de compostos como o pentametilbenzeno ou o tetrametilbenzeno, de preço elevado, mas que não se solubilizam com facilidade nos dímeros, restando no sal fundido e mantendo a seletividade constante em dimetilbutenos até altos valores de propeno consumido, ou pela adição de um composto do tipo tolueno, de menor preço, mas que se solubiliza facilmente nos produtos, exigindo uma adição a cada retirada de produtos, mas mantendo a seletividade constante.

Os produtos obtidos por este sistema oferecem soluções variadas e interessantes para a produção de olefinas C6:

- seja para adicionar diretamente na gasolina (reações XV - XXVII) ;
- seja para hidrogenar, as reações onde se utiliza a triciclohexilfosfina ou a triisopropilfosfina como ligante e um aromático para manter a seletividade constante no decorrer das retiragens de produtos, obtém-se um sistema que resulta em uma seletividade de 83-84% de 2,3 dimetil butenos (parafina resultante apresenta um $MON + RON/2 = 99$) na fração C6 (reações XXII-XXVII), estas reações apresentam produtos hidrogenados com um RON calculado de 97,9 e um MON calculado de 90;
- seja para eterificar; Neste caso a dupla ligação deve estar em um carbono terciário, obtemos resultados interessantes nos sistemas com a triciclohexilfosfina e com a triisopropilfosfina, onde obtém-se majoritariamente dimetil butenos (83-84% na fração C6). Com a tributilfosfina, onde obtem-se um valor elevado de metil 2 penteno-2 cujo éter resultante possui $RON=103$ e $MON= 92$ (reação XV). A tabela 31 mostra alguns dos sistemas com o percentual de produtos eterificáveis obtidos.

Tabela 31- Percentagem de produtos eterificáveis em relação ao *propeno convertido*. Reações em sais MBIC/ $\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$ do tipo B. Complexo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3$.

REAÇÃO	PR_3	%DMB	%M2P	%M4P	%nH	% ETERIFICÁVEIS
XV	PBu_3	33	51	11	5	75,6
XXII	PiPr_3	84	7	8	1	70,9
XXIII	PCy_3	84	8	7	1	71,7
XXIV	PiPr_3	83	7	8	2	71,1
XXVII	PiPr_3	83	6	9	2	69,4

Estes valores são altos quando comparados aos valores obtidos por um processo DIMERSOL clássico, que chega a 46% de produtos eterificáveis em relação ao propeno consumido.

A catálise bifásica estudada se apresenta como uma alternativa à catálise homogênea e à catálise heterogênea apresentando as vantagens próprias as duas técnicas:

- A separação dos produtos do catalisador se faz por simples decantação;
- A utilização do catalisador é máxima, como na catálise heterogênea, permitindo assim o uso de complexos mais caros, como $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PR}_3$.

O conteúdo de 2,3 dimetil butenos na fração C6 (83-84%) obtidos por catálise bifásica usando sais fundidos como solvente e complexos de níquel com ligantes PiPr_3 e PCy_3 , é o mais elevado obtido por métodos viáveis de serem utilizados para a produção destas olefinas para serem usadas como componentes para combustíveis, os valores encontrados na literatura são de 58,8 % quando utiliza-se a PCy_3 e de 67,8 % quando utiliza-se a PiPr_3 (5).

O conjunto destes resultados serviu de base para duas solicitações de privilégio industrial apresentadas no anexo II.

10- BIBLIOGRAFIA

1. J. WEISSMANN et al, *Carburants et Combustibles pour Moteurs à Combustion Interne*, Technip, Paris (1970).
2. PETROBRÁS, *Gasolina Automotiva*, polígrafo de circulação Interna.
3. ASTM, *Standard Specification for Automotive Spark-ignition Engine Fuel*, designation D 4814 (1989).
4. S. EINLOFT et al, *Res. não publicados*
5. W. KEIM et al in: G. WILKINSON, F.G.A. STONE, E.W. ABEL (edits.), *Comprehensive Organometalic Chemistry*, Pergamon, 8, 372 (1982).
6. J.P. COLMAN et al, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, (1987).
7. A. YAMAMOTO, *Organotransition Metal Chemistry*, John Willey, New York (1986).
8. G. HENRICE OLIVÉ e S. OLIVÉ, *Angew Chem., Int Ed. Engl.*, 10, (2) 105 (1971).
9. O. ROELEN, *Ang. Chem.*, 61, 62 (1948).
10. J. SMIDT et al, *Angew Chem.*, 74, 93 (1962).
11. W. REPPE et al, *Liebigs Ann. Chem*, 560, 1 (1948).
12. G. WILKE et al, *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 5, 151 (1966).
13. G. HENRICI OLIVÉ e S. OLIVÉ, *Adv. Polym. Sci*, 6, 421 (1969).
14. H. BESTIAN e K. CLAUSS, *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 2, 704 (1963).
15. Y. CHAUVIN et al, *Chemistry and Industry*, 375, (1974).
16. M. PEUCKERT e W. KEIM, *Organometalics*, 2, 594 (1983).
17. D. COMMEREUC et al, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9, 3 (1970).

18. P.W. JOLLY e G. WILKE, *The Organics Chemistry of Niquel*, Academic Press, New York 1 e 2 (1974).
19. S. PILLAY et al, *Chem. Rev.*, 86, 363 (1986).
20. K. FISCHER et al, *Angew Chem. , Int. Ed. Engl.*, 12, 943 (1973).
21. J. EWERS, *Angew Chem.*, 78, 593 (1966).
22. G. WILKE e B. BOGDANOVIC, *Angew. Chem.*, 78, 157 (1966).
23. Y. CHAUVIN et al, *Bull. Soc. Chim. Fr. ,* 3222 (1966).
24. Y. S. FELDBLYUM et al, *Doke. Akad. Nauk. SSSR*, 173, 111 (1967).
25. Y. S. FELDBLYUM et al, *Nefte Khimiya*, 73, 379 (1967).
26. G. HENRICI OLIVÉ e S. OLIVÉ, *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 14, 104 (1975).
27. J. R. JONES et al, *J. Chem. Soc. (C)*, 1124 (1971).
28. J. EWERS, *Angew Chem.,Int. Ed. Engl.*, 5, 584 (1966).
29. N. UCHINO et al, *Nippon Kagaku Kaishi*, 400 (1978); *Chem. Abstr.*, 89, 107889 (1978).
30. J. EWERS et al, *Petrochem., Brennst. Chem*, 21, 763 (1968).
31. SHELL INTERNATION. RESEARCH MAATSCH. N.V. Fr Pat., 1385503 (1965); *Chem Abstr.* , 62, 14496 (1965).
32. SENTRALINTITUTT FOR INDUSTRIELL FORSKNING, Fr Pat. , 1519181 (1968); *Chem. Abstr.*, 71, 49204 (1969).
33. O.T.ONSAGER, H WANG e U.BLINDHEIN, *Helv. Chim. Acta*, 52, 187, (1969).
34. SENTRALINTITUTT FOR INDUSTRIELL FORSKNING, Fr Pat. , 6705408 (1968) *Chem Abstr.* , 70, 37132 (1969).
35. FARBWERKI HOECHST, Neth. Pat., 6612735 (1967); *Chem Abstr.* ,53, 6753608 (1967).
- 36.Y. SAKAKIBARA et al, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 50, 375 (1972); *Chem Abstr.*, 78, 89019 (1973).

37. TOKYO INST. OF TECHNOL. , Japn. Pat. , 7405516 (1974); *Chem Abstr.*, 82, 111550 (1975).
38. T. KOIKE et al, *Chem Lett.*, 551 (1977); *Chem Abstr.*, 87, 67771 (1977).
39. P. PERTICI e G. VITULLI, *Tetrahedron Lett.*, 1987 (1977).
40. INST. FRANÇAIS DU PÉTROLE, Fr. Pat., 1540270 (1968); *Chem Abstr.*, 71, 80633 (1969).
41. A.H.NEAL e P.T. PARKER, U. S Pat, 3686352 (1972); *Chem Abstr.*, 77, 151423 (1972).
42. M. UCHINO et al, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 265, 103 (1967).
43. B. BOGDANOVIC et al, *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 19, 622 (1980).
44. B. BOGDANOVIC, *Adv. Organomet. Chem.*, 17, 105 (1979).
45. B. BOGDANOVIC et al, *Ind. Eng. Chem.* , 62, 34 (1970).
46. W. KEIM et al, *Mol. Catal.* , 6, 79 (1979).
47. W. KEIM et al, *Angew Chem. Int. Ed. Engl*, 17, 466 (1978).
48. W. KEIM et al, *Petrochem., Breent Chem. Compendium*, 78/79, 453 (1978).
49. F.H. KOWALDT, *Ph. D. Thesis*, Technische Hochschule Aachen (1977).
50. R. M. CEDER et al, *J. Organomet. Chem.*, 492, 22463 (1992).
51. R.B.A. PARDY e I. TKATCHENKO, *J. Chem. Soc., Chem. commun*, 49, (1981).
52. J.J. BRUNET et al, *J. Mol. Catal.* , 50, 291 (1989)
53. R. M. CEDER et al, *J. Mol. Catal.* , 68, 23 (1991).
54. M.O. DE SOUZA et al, *6° Sem. Nac. de Catálise*, 281 (1991).
55. R.F. DE SOUZA, *Thèse de Doctorat*, Université Paul Sabatier, Toulouse, França (1987).
56. D. COMMEREUC et al, *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 27,5 (1982).
57. J. GAILLARD, *Pétrole e Techniques*, 314, 20 (1985).

58. Y. CHAUVIN et al, *Conference A.F.T.P* (1984).
59. D. COMMEREUC et al, *Hydrocarbon Processing*, 118 (1984).
60. E.R. FREITAS, e C. R . GUM, *Chem. Eng. Prog.*, 75, (1) , 73 (1975).
61. K. HIROSE e W. KEIM, *J. Mol. Catal.*, 73, 2827 (1992).
62. J. E. HUHEEY, *Inorganic Chemistry- Principles and Reactivity- second edition* , Harper International, New York, 305 (1978).
63. I. GUIBARD, *Thèse de Doctorat*, Université Pierre et Marie Curie(1990).
64. R.M. PAGNI, *Advances em Molten Salts Chemistry*, Elsevier , Amsterdam, 6, 211 (1987).
65. Y. CHAUVIN et al, *J. Chem Soc. , Chem Commun* , (1990).
66. R. A OSTERYOUNG, *Molten Salts Chemistry*, Reidel , 329 (1987).
67. F. H. HURLEY e T.P. WIER, *J. Eletrochem. Soc.* , 98, 203 (1951).
68. J. S. WILKES et al, *Inorg Chem.* , 21, 1263 (1982).
69. R.J. GALE et al, *Inorganic Chem.*, 17, 2728 (1978).
70. J. ROBINSON e R.A OSTERYOUNG, *J. Am Chem. Soc.* , 101, 323 (1979).
71. R. A CARPIO et al, *J. Electrochem. Soc.* ,126, 1644 (1979).
72. C. L. HUSSEY, *Adv. Molten Salts Chem*; Elsevier , NY, 5, 185 (1983).
73. F. DI MARCO-VANTIGGELEN, *Compte Rendu Annuel IFP*, (1992).
74. J. D WILKES, *Molten Salts Chemistry* , D. Reidel Publishing Co, 217, (1987).
75. B. GILBERT, Y. CHAUVIN, I. GUIBARD, *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, 299 (1991).
76. Y. CHAUVIN, H. OLIVIER e F. VANTIGGELEN, *Submitted for publication*.
77. H. OLIVIER, Y. CHAUVIN e A HIRSOHAUER, *National Meeting of Petroleum Chemistry, Inc*, 3, 780 (1992).
78. G. W. PARSCALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8716 (1972).

79. J.F. KNIFTON, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Reidel ,6, 1 (1988).
80. H.L. JONES e R.A OSTERYOUNG, *Advances in Molten Salt Chem.*, Preum N.Y, 3, 121 (1975).
81. C. PAWLIKWSKI, *J. Phys. Chem.*, 62, 440 (1958).
82. A. R. PRAY, *Inorganic Syntesis*, 5, 153 (1957).
- 83.L.M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 719, (1958).
84. Y. CHAUVIN, B. GILBERT e F. DI MARCO , Em preparação
85. H. IMAI, T. SAEGUSA e J. FURUKAWA, *Makroml. Chem.*, 81, 92 (1965).
86. G. P. SMITH et al, *Am. Chem. Soc.*,111, 525 (1989).
87. P.E GARROU et al, *Chemtech*, 02, 123 (1985).

11- ANEXOS

ANEXO I - tabelas I e II

Tabela I- Reações do propeno em sais fundidos

CATALISADOR	REA- ÇÃO	TEM- PO (min)	S.F N	F.R s -1	C6 %	C9 %	C12+ %	OBS.	OBS.
(PiPr3)	1	160	EADC 0,6	1,4	86,1	12,8	1,03	-15 °C	
(PiPr3)	2	210	"0,6	1,0	85,1	13,02	1,7	-15 °C	
(PiPr3)	3 I	150	"	1,5	82,9	13,9	3,0	-15 °C	
PdCl ₂ ,2NaCl	4	-	"	-	-	-	-	-15 °C	
NiCl ₂	5 II	364	"	0,9	88,1	11,5	0,6	-15 °C	
NiCl ₂	5				88,4	11,4	0,3	2h - 15°C s/prop.	
NiCl ₂	5				88,6	10,8	0,5	24h T.A s/prop.	
	6	180	"	1,0	88,9	8,5	2,5		
	6				88,6	10,7	0,2	2h -15°C s/prop.	
					88,1	10,6	1,15	24h T.A s/prop.	
NiCl ₂	7	90	"	0,9	89,9	9,8	0,2	-15 °C	
NiCl ₂	8	240	0,57 EADC	0,5	92,4	7,5	-	Cat. preto	
NiCl ₂	9 III	342	0,53 EADC	0,9	94,4 1°r	4,6	0,8	-15 °C	
	9				94,8 2°r	5,2	-		+1,5cc EADC
(PPh ₃)	10 IV	395	0,55 EADC	0,6	89,8 1°r	8,1	2,0	-15 °C	
	10				91,5 2°r	8,4	0,07	r.	
	10				91,7 3°r	8,3	-	r.	

	10				90,7	9,2	0,1	24 h T.A s/prop.	
(Pn-Bu ₃)	11	369	"	1,3	95,2 1 [°] r 97,0 2 [°] r 97,7 3 [°] r	3,4 0,24 2,3	1,2 0,5 0,7	-15°C	
(Pn-Bu ₃)	12 V 12	90 +2h sob Ar +4h	"	2,25	95,0 1r 97,6 2r 96,2 3r	4,2 2,4 3,4	0,6 0,3	-15°C	
(Pn-Bu ₃)	13	90	"	2,01	94,7	4,0	1,2	0°C	
(Pn-Bu ₃)	14	140	"	1,22	93,37	6,40	0,22	15°C	
(Py)	15	352	"	0,2	88,7	10,2	1,0	-5 °C	
(Py)	16 VI	310	"	0,7	92,9	6,5	0,4	-5°C	
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	17 XXXIV	260	"	-	-	-	-		
(PiPr ₃)	18 VII	460	AlCl ₃ 0,49+ EADC =0,52	4,0	80,7 1 [°] r 81,4 6 [°] r	17,8 18,3	1,4 0,2	-7°C	
(PiPr ₃)	19	480	"	4,5	79 1 [°] r 86,5 6 [°] r	15,8 11,6	5,0 1,8	-15°C	
(PnBu ₃)	20 VIII	560	"	3,8	93,0 1 [°] r 92,9 4 [°] r	5,5 2,7	1,3 4,3	-15°C	
(PnBu ₃)	21 X	390	AlCl ₃ 0,478+ EADC 0,52	2,4	97 1 [°] r 89,2 3 [°] r	2,7 10,2	0,1 0,5	+5°C	
(PiPr ₃)	22 IX	335	"	1,7	85,3 1 [°] s 87,7 2 [°] s	13,0 11,3	1,6 0,8	-15°C	
Pd ₂ (alyl) ₂ Cl ₂	23 XXXV	120	AlCl ₃ 0,47	0	-	-	-	0,8mm	-15 a +20°C

Pd2(allyl)2Cl2	24	220	AlCl3 0,55	0,05	produtos	pesados		0,8mm	+20° C
Pd2(allyl)2Cl2	25 XXXVI	105	AlCl3 0,55	0,1	produtos	pesados		0,8mm	+20°C
Pd2(Allyl)2Cl2	26 XXXVI I	50	AlCl3 0,55+ EADC 0,57	0	preto				
(PBu3)	27 XV	540	"	1,2	89,5 1°r 90,4 4°r	8,07 8,2	2,3 1,1		+5
(PiPr3)	28	385	"	2,0	75,1 1°r 49,6 4°r	19,9 17,7	4,9 32,5	-15°C	vaza mento
(PiPr3)	29 XVI	495	"	4,8	78,5 1°r 84,4 6°r	18,5 13,8	3,0 1,7	-15°C	
(PnBu3)	30	500	"	0,9	87,3 1°r 88,2	7,9 8,3	4,6 3,4	+5°C	
(PnBu3)	31 XI	390	AlCl3 0,45+ EADC 0,52	1,0	94,8 1°r 92,8 3°r	5,0 7,0	0,2 0,1	+5°C	
(PiPr3)	32 XII	345	"	1,5	82,0 1°r 83,0 3°r	16,1 14,7	1,8 1,8	-15°C	
(PCy3)	33 XIII	390	"	0,6	81,1 1°r 83,6 2°r	18,5 14,3	0,2 1,8	+5°C	
(PBz3)	34 XIV	425	"	1,3	76,6 1°r 76,6 3°r	20,7 20,7	2,5 2,5		
(PCy3)	35 XVII	490	AlCl3 0,55+ EADC 0,57	3,1	79,5 1°r 85,9 6°r	17,1 13,0	3,2 1,0	+5°C	

(PBz3)	36 XVIII	580	" "	1,9	76,8 1 ^o r 83,2 7 ^o r	19,4 16,7	3,7 0,8	+5°C	
(Py)	37 XIX	370	" "	3,2	83,5 1 ^o r 54,4 5 ^o r	16,0 44,3	0,3 1,2	+5°C	
(PBz3)	38 XX	590	" "	1,3	78,4 1 ^o r 87,3 4 ^o r	17,5 11,9	4,1 0,7	-15°C	
(Py)	39	90	" "	1,3	85,0	14,3	0,6	+5°C	
(Py)	40 XIX	530	" "	2,3	83,6 1 ^o r 84,8 6 ^o r	15,6 14,4	0,7 0,6	+5°C	
(PCy3)	41	510	AlCl3 0,50+ EADC 0,52	2,6	83,2 1 ^o r 86,3 6 ^o r	14,7 12,7	2,0 0,8	-15°C	
(P((C6H12)(C2H5))3)	42 XXI	310	AlCl3 0,55+ EACD 0,57		72,1 1 ^o r 72,1 2 ^o r 74,6 3 ^o r	22,3 25,1 23,0	5,4 2,6 2,2	+5°C	
(PiPr3)	43 XXII	490	" "	3,5	77,7 1 ^o r 65,3 3 ^o r 79,4 5 ^o r 88,0 7 ^o r	18,6 30,0 17,3 10,3	3,5 4,6 3,1 1,5	-15°C	+2,0m mol de tetram etilben zeno
(PCy3)	44 XXIII	400	" "	2,0	78,4 1 ^o r 76,6 3 ^o r	17,9 19,3	3,5 3,9	-15°C	2,0 mmol de tetram etilben zeno

(PiPr3)	45	410	" "	2,6	79,2 1°r	17,3	3,4	-15°C	2,0 mmol de terame tilbenz eno
(PiPr3)	46 XXIV	430	" "	2,5	78,8 1°r 84,2 6°r	17,7 13,7	3,2 2,0	-15°C	2,0 mmol de penta metilb eneno
(PiPr3)	47 XXV	410	" "	3,4	80,7 1°r 89,3 6°r	16,6 10,0	2,6 0,6	-15°C	2,0 mmol de hexam etilben zeno
(PiPr3)	48 XXVI	220	" "	3,5	77,8 1°r 87,8 3°r	18,4 10,8	3,6 1,3	-15°C	2,0 mmol de metiln aftalen o
(PiPr3)	49	540	" "	3,1	77,0 1°r 85,2 8°r	19,2 10,3	3,6 4,3	-15°C	4,0 mmol de tetram etilben zeno
(PBu3)+Py	50	140	" "	2,0	93,0	6,2	0,7	-15°C	+5
(PBu3)+Py	51 XXVIII	640	" "	2,5	89,2 1°r 88,9 5°r	7,6 7,8	3,0 3,2	-15°C	+5
(PiPr3)	52	170	" "	2,1	71,4 1°r 78,5 2°r	17,6 18,5	10,9 2,9	+5°C	+4,0m molde tetram etilben zeno
(PiPr3)	53	170	" "	3,6	73,2 1°r 69,1 2°r	19,3 19,4	7,4 11,4	+5°C	*****

(PCy ₃)	54	180	" "	1,8	75,4 1 ^o r	21,0	3,5	+5°C	*****
(PiPr ₃)+Py	55 XXIX	430	" "	2,7	77,6 1 ^o r 74,5 2 ^o r 71,4 4 ^o r 71,5 6 ^o r	18,4 21,6	3,8 3,8	-15°C	*****
(PiPr ₃)+Py	56	300	" "	3,1	75,8 1 ^o r 76,9 3 ^o r	21,9 20,8	2,1 2,3	-15°C	*****
(PiPr ₃)+Py	57	420	" "	3,4	77,7 1 ^o r 78,7 3 ^o r 88,0 5 ^o r	20,3 19,3	1,8 1,8	-15°C	4,0 mmol de toluen o
(PiPr ₃)+Py	58 XXVII	580	" "	2,6	78,0 1 ^o r 79,0 6 ^o r	19,1 19,0	2,5 1,5	-15°C	tolue no (2,0m mol após cada retirag em)
(PBu ₃)+Py	59	340	AlCl ₃ 0,70+ EADC =0,72	1,6	43 1 ^o r 62,9 3 ^o r	17,7 11,7	39,2 25,2	-15°C	
Py+6.H ₂ O 0,05mmol+0,05 mmol	60 XXX	390	AlCl ₃ 0,55+ EADC 0,57	1,0	83,8 1 ^o r 98,8 2 ^o r	12,1 0,9	4,0 0,1	-15°C	
PiPr ₃	61 XXXII	370	AlCl ₃ 0,65+ EADC 0,67	1,4	47,7 1 ^o r 77,4 3 ^o r	21,6 16,8	30,6 5,7	-15°C	tetram etilfeni lcloret o amonía

(CH3O)P	62	290	AlCl3 0,55+ EADC 0,57	1,7	34,6	18,4	5,7	+10°C	
PiPr3	63	380	" "	3,5	77,3 1 ^o r 87,9 3 ^o r 87,9 5 ^o r 86,6 6 ^o r	14,8 9,5 10,8 12,1	7,7 2,5 1,3 1,2	-15°C	
PiPr3	64	520	EADC 0,55	1,4	82,6	8,7	8,5	-15°C	
PiPr3	65 XXXIII	550	AlCl3 0,67+ EADC 0,69	2,0	57,6	12	30,2	-2°C	sal trimetil fenilio deto amonio
Py+6H2O 0,08mmol+0,02 mmol	66 XXXI	420	AlCl3 0,55+ EADC 0,57	1,0	76,8	14,7	7,3		+5°C
Py	67	420	" "	1,3	84	15,6	0,3	5cc de ar	+5°C

Tabela II - Seletividade entre os dímeros da fração C6

Reação	M4P1	DM2, 3-B-1	M4P2 cis	M4P2 trans	M2P1	H3T	H2T	M2P2	H2C	DM2, 3-B-2
1	1,6	70,4	5,4	6,4	7,5	0,2	0,9	2,4	0,8	4,3
2	1,4	66,4	4,6	8,1	6,6	0,2	0,9	3,2	0,6	7,6
3	1,2	70,2	5,6	6,3	7,1	-	0,9	2,6	0,7	5,1
4										
5	0,9	0,04	3,6	25,9	3,9	4,7	12,4	39,6	3,19	4,4
5 2h	0,4	0,5	1,7	13,1	5,4	4,2	11,1	55,2	2,7	5,3
5 24h	0,2	0,3	0,7	5,8	7,1	4,1	10,8	62,3	2,7	5,5

6	0,7	1,0	2,9	22,4	4,1	4,3	11,3	45,3	2,8	4,4
6 2h	0,4	0,4	1,6	12,0	5,8	4,3	11,1	55,9	2,9	5,2
6 24h	0,2	0,3	0,7	5,8	6,2	4,2	11,2	62,7	2,7	5,3
7	0,5	1,1	2,6	25,0	3,4	4,1	12,5	43,7	2,4	4,3
8	0,3	0,4	1,3	9,8	6,3	4,7	12,3	56,9	3,1	4,5
9	0,5	1,3	3,5	34,8	2,5	4,3	13,9	33,0	2,6	3,0
9- 2°r	1,0	1,4	4,2	33,6	2,8	4,7	13,2	32,3	3,1	2,9
10	0,4	4,4	2,1	14,6	6,1	4,0	11,6	50,3	2,4	3,9
10-2°r	0,4	4,8	2,3	14,5	6,3	4,0	11,7	49,5	2,5	3,5
10-3°r	0,4	5,1	2,6	15,0	6,4	4,0	12,0	48,3	2,4	3,2
10-24h	0,3	3,5	1,4	11,3	6,2	4,1	10,9	53,3	2,7	4,9
11	0,5	16,0	2,2	15,7	5,2	2,2	5,7	39,0	1,4	11,5
11-2°r	0,6	18,9	3,3	16,8	5,7	2,0	6,0	36,3	1,3	8,6
11-3°r	0,5	19,5	3,7	16,9	5,6	1,9	6,1	35,9	1,2	8,1
12-1°r	-	19,2	3,5	17,4	6,0	2,1	6,4	36,4	-	8,5
12-2°r	-	17,1	1,9	15,7	4,6	2,0	6,1	40,1	1,2	11,0
12-3°r	0,5	16,9	2,2	14,8	5,3	2,1	5,6	39,7	1,4	11,2
13	0,6	19,0	2,8	15,7	6,0	2,1	5,7	36,9	1,5	9,1
14	0,7	18,9	3,3	14,8	6,4	2,1	6,1	36,1	1,5	9,5
15	0,5	0,9	1,7	12,7	5,4	4,2	11,1	53,3	2,8	6,8
16	1,0	1,3	3,5	28,6	3,1	4,6	13,2	37,5	3,0	3,8
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18-1°r	1,8	73,7	2,9	6,2	5,9	0,1	0,9	2,6	0,6	4,8
18-6°r	0,7	4,0	2,8	27,8	3,7	3,4	11,1	38,2	2,3	5,6
19-1°r	1,3	62,3	2,6	13,6	4,5	-	2,3	4,4	0,7	8,0
19-6°r	0,9	6,2	3,1	34,9	3,1	3,2	11,3	30,3	2,2	4,4
20-1°r	0,8	19,7	4,4	20,0	4,9	2,0	6,0	35,3	1,4	5,2
20-4°r	0,8	16,3	3,7	19,6	4,9	1,7	5,3	35,3	1,2	10,7
21-1°r	0,6	23,7	3,3	13,3	5,3	1,1	3,4	38,8	0,8	9,3
21-4°r	-	14,3	2,8	11,1	5,1	1,4	4,6	45,4	-	14,9
22-1°r	1,9	68,7	2,6	10,6	5,0	0,2	1,3	2,7	0,6	5,8
22-2°r	0,7	46,3	2,1	14,1	3,4	0,6	2,3	8,4	0,6	21,0
23----	---	---	---	--	--	--	--	--	--	--
24	pro	du	tos	pesa	dos					
25	pro	dui	tos	pesa	dos					
26	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--
27-1°r	0,3	15,7	1,5	9,0	4,8	1,0	2,9	46,0	0,6	17,7
27-4°r	0,6	17,3	3,0	14,5	5,0	1,4	2,3	41,0	1,0	13,3
28-1°r	4,1	80	6,2	1,4	4,8	0,11	0,3	1,3	0,7	0,6
28-4°r	4,3	37,2	5,0	34,9	0,2	0,9	5,1	3,5	1,7	6,0
29-1°r	3,9	83,2	2,5	1,3	5,8	0,3	1,2	0,7	0,4	0,03

29--6°r	0,8	6,0	2,9	30,5	3,3	3,1	10,7	34,7	2,1	5,5
301°r	0,4	17,4	2,0	10,1	4,7	1,0	2,9	46,0	0,6	17,7
30-4°r	0,5	16,6	2,5	11,3	4,9	1,1	3,4	42,5	0,8	15,8
31-1°r	0,6	23,2	3,6	13,1	5,2	1,2	3,5	38,0	0,8	10,4
31-3°r	0,7	21,0	3,6	12,6	5,2	1,2	3,6	38,9	0,9	11,9
32-1°r	5,4	78,7	4,3	1,6	6,8	0,07	0,1	0,4	0,9	0,3
32-3°r	5,3	77,2	4,6	3,0	6,5	0,1	0,4	1,1	0,8	0,6
33-1°r	1,5	71,8	2,7	5,6	7,5	0,1	0,7	3,8	0,7	5,0
33-2°r	1,3	68,1	2,5	7,4	7,0	0,2	0,9	4,2	0,6	7,3
34-1°r	4,5	47,3	12,2	9,2	7,8	0,7	2,4	13,1	1,0	1,2
34-3°r	4,6	47,0	12,3	8,9	7,8	0,7	2,4	15,5	1,0	1,3
35-1°r	3,2	83,2	2,6	1,2	7,1	0,0	0,2	0,8	0,6	0,4
35-6°r	0,7	3,9	2,9	31,1	3,4	3,2	10,9	36,8	2,2	4,3
36-1°r	0,9	25,3	3,7	21,7	3,0	0,9	2,8	22,8	0,6	17,9
36-7°r	0,8	6,8	2,9	25,1	4,0	4,4	11,5	32,2	2,0	9,6
37--1°r	0,8	3,5	3,5	29,3	3,6	4,1	12,1	36,2	2,8	3,4
375°r	0	1,6	1,5	17,3	3,1	4,4	15,0	46,6	3,6	6,5
38-1°r	8,3	45	16,3	8,8	4,8	0,4	1,7	12,2	1,1	0,9
38-4°r	3,2	37	7,4	28,9	4,6	0,8	3,4	10,4	1,0	2,6
39-1°r	0,9	3,5	3,7	31,7	3,4	3,9	12,2	34,4	2,8	2,9
40-1°r	0	2,7	3,0	24,9	3,7	3,7	11,5	43,0	2,6	4,3
40-5°r	0,8	3,6	3,5	29,8	3,6	3,9	11,9	36,3	2,7	3,3
41-1°r	2,0	76,8	2,8	5,0	7,9	0,1	0,8	1,5	0,6	2,2
41-6°r	0,7	3,4	3,1	33,4	3,2	3,4	11,8	34,9	2,3	3,1
42-1°r	0,4	2,7	1,9	15,6	4,9	2,7	2,2	49,7	1,9	17,3
42-2°r	0,4	2,1	2,0	16,3	4,8	2,9	8,4	51,3	1,9	9,3
42-3°r	0,4	2,3	2,3	19,2	4,6	3,1	9,3	49,1	2,0	6,9
43-1°r	4,6	83,7	3,0	0,5	5,7	-	0,2	1,1	0,7	0,2
43-3°r	4,9	82,4	2,9	0,5	6,3	-	0,2	1,3	0,9	0,1
43-5°r	4,7	80,2	3,2	3,6	4,2	0,1	0,4	1,4	0,8	0,9
43-6°r	2,3	71,8	2,6	11,9	3,8	0,2	1,4	1,9	0,7	2,9
43-7°r	1,0	43,7	2,5	25,6	2,7	1,2	5,3	7,3	1,1	9,0
44-1°r	3,6	84,1	2,4	0,5	7,1	0,0	0,2	0,7	0,7	0,1
44-3°r	4,2	83,9	2,4	0,6	6,4	0,0	0,2	0,8	0,7	0,3
45-1°r	3,2	84,7	3,3	0,6	5,3	-	0,5	1,3	0,6	0,5
45-5°r	5,6	76,3	3,8	5,8	2,8	0,8	0,7	1,6	1,0	1,6
46-1°r	4,4	83,3	3,1	0,5	5,9	0,2	1,1	0,7	0,3	0,0
46-6°r	2,3	71,8	2,6	11,1	4,3	0,2	1,4	2,1	0,6	3,2
47-1°r	4,2	83,4	3,3	0,7	5,5	-	0,2	1,1	0,7	0,5
47-6°r	0,7	15,5	2,7	29,0	2,7	2,5	9,0	22,5	1,8	12,9
48-1°r	3,9	83,5	3,2	1,0	6,0	-	-	1,1	0,6	0,4

48-3 ^o r	0,9	52,5	2,8	17,3	3,4	0,7	3,2	6,5	0,7	12,1
49-1 ^o r	4,8	83,5	3,3	0,6	4,8	0,1	0,2	1,2	0,8	0,3
49-8 ^o r	0,9	13,3	3,4	35,8	1,8	3,0	10,7	20,7	2,1	7,7
50-1 ^o r	0,7	24,2	3,6	11,7	5,2	1,0	3,0	39,4	0,7	10,1
51-1 ^o r	0,8	23,8	3,8	11,6	5,1	1,0	3,1	39,8	0,7	9,9
51-5 ^o r	0,8	19,9	3,9	14,7	4,5	1,3	4,1	38,7	1,0	10,5
52-1 ^o r	3,5	82,4	3,4	0,7	6,2	-	0,3	1,6	0,8	0,6
52-2 ^o r	4,8	78,3	5,5	1,6	3,5	-	0,5	2,5	1,0	1,8
53-1 ^o r	3,7	82,2	3,6	0,7	5,9	-	0,3	1,6	0,8	0,7
54-1 ^o r	2,6	82,8	2,5	0,7	8,1	-	0,3	1,2	0,8	0,6
54-2 ^o r	3,7	82,2	3,2	1,0	5,6	-	0,3	1,3	0,9	1,3
55-1 ^o r	4,4	83,7	3,1	0,6	5,3	-	0,2	1,2	0,8	0,3
55-2 ^o r	4,9	83,5	3,1	0,6	5,2	-	0,2	1,2	0,7	0,2
55-4 ^o r	5,2	81,8	3,3	0,9	5,5	-	0,2	1,5	1,0	0,3
55-6 ^o r	4,2	77,4	3,9	5,8	3,5	0,1	0,7	2,0	0,8	1,2
56-1 ^o r	4,2	82,5	2,9	1,8	5,5	-	-	1,2	0,7	0,5
56-3 ^o r	3,5	21,7	2,0	20,6	2,1	1,3	5,7	24,6	5,8	12,7
57-1 ^o r	4,7	82,1	2,9	1,7	5,5	-	0,3	1,2	0,8	0,4
57-3 ^o r	2,5	72,8	2,7	10,0	4,7	0,3	1,4	2,3	0,7	2,1
57-4 ^o r	0,9	46,0	2,5	24,1	3,3	1,2	5,0	7,3	1,1	8,2
57-5 ^o r	0,7	15,8	3,0	31,8	2,6	2,7	9,4	21,5	1,9	10,2
58-1 ^o r	5,3	82,8	2,9	1,1	5,0	-	0,2	1,2	0,9	0,2
58-3 ^o r	5,2	82,9	2,9	1,0	5,1	-	0,2	1,2	0,8	0,3
58-4 ^o r	5,2	82,4	3,0	1,3	5,0	-	0,2	1,2	0,8	0,4
58-6 ^o r	4,7	79,3	3,2	4,5	4,0	0,1	0,5	1,4	0,8	1,0
59-1 ^o r	0,1	4,6	0,8	41,9	0,2	5,1	17,0	24,1	3,1	2,6
59-3 ^o r	0,9	3,6	3,4	33,1	1,8	3,8	12,9	35,0	2,6	2,4
60-1 ^o r	1,0	3,7	4,0	34,0	3,1	4,2	12,7	31,6	2,9	2,4
60-2 ^o r	-	0,2	48,3	47,7	0,1	0,2	0,8	1,9	0,1	0,1
61-1 ^o r	0,9	41,0	6,4	20,4	1,2	0,9	4,2	6,6	1,3	16,5
61-2 ^o r	0,9	7,2	3,1	26,9	3,3	3,3	10,1	33,9	2,2	8,5
62-1 ^o r	1,5	4,5	8,8	31,5	0,6	4,1	11,9	27,3	2,7	2,8
63-1 ^o r	4,0	82,8	3,2	2,0	4,4		0,3	1,3	0,7	0,8
63-3 ^o r	1,4	63,9	2,3	14,5	3,4	0,4	2,0	3,4	0,6	7,7
63-5 ^o r	0,7	12,5	2,8	29,1	2,5	2,7	9,3	25,1	1,9	12,9
63-6 ^o r	0,8	9,6	2,9	30,9	2,6	3,0	10,3	28,4	2,0	8,9
64-1 ^o r	3,3	73,2	7,1	3,0	9,3	0,1	0,8	1,1	0,9	0,7
65-1 ^o r	0,6	4,8	2,9	24,8	2,5	3,5	10,5	36,1	2,3	11,6
66	0,9	3,4	3,7	31,5	3,4	4,0	12,5	34,4	2,8	2,9
67	0,9	6,9	32,7	2,9	3,8	-	13,8	33,3	3,0	2,7

11.2- ANEXO II- PEDIDOS DE PRIVILÉGIO INDUSTRIAL RESULTANTES DO
TRABALHO DE TESE.

BREVET D'INVENTION

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

COMPOSITION CATALYTIQUE ET PROCÉDÉ POUR LA DIMÉRISATION DES
OLÉFINES

Invention de Yves Chauvin, Sandra Einloft, Hélène Olivier,

N°9311381

Abrégé descriptif :

L'invention concerne une composition catalytique pour la dimérisation, la codimérisation et l'oligomérisation des oléfines résultant de la dissolution d'un complexe du nickel mélangé ou complexé avec une phosphine tertiaire dans le milieu résultant du mélange d'au moins un halogénure d'ammonium quaternaire et/ou au moins un halogénure de phosphonium quaternaire, d'au moins un halogénure d'aluminium, d'au moins un hydrocarbure aromatique et optionnellement d'un composé organométallique d'aluminium. L'invention concerne également un procédé pour la dimérisation, la codimérisation et l'oligomérisation des oléfines avec cette composition.

La présente invention concerne une composition catalytique et un procédé utilisant cette composition pour la dimérisation, la codimérisation et l'oligomérisation des oléfines et en particulier du propylène, la composition résultant de la dissolution d'un composé du nickel mélangé ou complexé avec
5 une phosphine, dans le mélange liquide, a caractère ionique, d'halogénure d'ammonium quaternaire ou/et d'halogénure de phosphonium quaternaire, d'halogénure d'aluminium, d'un hydrocarbure aromatique et optionnellement d'un composé d'alcoyle aluminium.

10 Dans le brevet français 2611700 est décrite l'utilisation de liquides a caractère ionique formés d'halogénures d'aluminium et d'halogénures d'ammonium quaternaires comme solvants de complexes organométalliques du nickel pour la catalyse de dimérisation des oléfines. L'utilisation de tels milieux non miscibles avec les hydrocarbures aliphatiques, en particulier avec les produits
15 issus de la dimérisation des oléfines permet une meilleure utilisation des catalyseurs homogènes. Dans le brevet U.S. 5.104.840 est décrite une composition liquide à caractère ionique résultant de la mise en contact d'halogénures d'ammonium quaternaires et/ou d'halogénures de phosphonium quaternaires avec des dihalogénures d'alcoyle aluminium et
20 éventuellement en outre un trihalogénure d'aluminium. Ce même brevet décrit l'utilisation de ces milieux comme solvants de complexes de métaux de transition, notamment des complexes du nickel ne contenant pas de liaison nickel-carbone, qui sont transformés en catalyseurs d'oligomérisation des oléfines. Dans la suite ces milieux seront appelés "sels fondus" parce que
25 liquides à température modérée.

Au cours de ces travaux il a été montré que les catalyseurs de nickel les plus actifs et les plus stables sont obtenus dans des "sels fondus" constitués d'un équivalent molaire d'halogénure d'ammonium et/ou d'halogénure de
30 phosphonium avec un équivalent et plus de trihalogénure d'aluminium, et optionnellement une quantité quelconque de dihalogénure d'alcoyle aluminium. Cette formulation s'est révélée particulièrement intéressante parce que les complexes du nickel qui y sont dissous présentent une activité catalytique élevée et constante dans le temps. Cependant il s'est révélé que
35 dans de telles conditions "l'effet phosphine" tel que décrit par G. Wilke et al dans Ind. Eng Chem., 1970, 62, n°12, p34, et dans le brevet G.B. 1.058.680, et

qui traduit l'influence des substituants portés par l'atome de phosphore sur le mode d'enchaînement des molécules de propylène lors de la dimérisation catalytique par le nickel, disparaissait rapidement au cours du temps. Ce phénomène inexpliqué a des conséquences néfastes puisqu'il ne permet pas

5 d'obtenir les sélectivités recherchées.

Il a maintenant été trouvé que l'addition d'un hydrocarbure aromatique à un "sel fondu" permet de palier ce défaut et conduit à des catalyseurs dont l'activité est élevée et stable et dont la sélectivité en isomères les plus ramifiés est importante.

10 Plus précisément un objet de l'invention est une composition catalytique comprenant au moins un composé du nickel mélangé ou complexé avec au moins une phosphine tertiaire, dissous au moins en partie dans un milieu non aqueux à caractère ionique résultant de la mise en contact d'au moins un

15 halogénure d'aluminium (A) avec au moins un halogénure d'ammonium quaternaire et/ou au moins un halogénure de phosphonium quaternaire (B) et avec au moins un hydrocarbure aromatique (C).

Un autre objet de l'invention est un procédé pour la dimérisation, la codimérisation ou l'oligomérisation d'au moins une oléfine, procédé dans

20 lequel l'oléfine est mise au contact d'au moins un composé du nickel mélangé ou complexé avec au moins une phosphine tertiaire, ledit composé étant dissous au moins en partie dans milieu non-aqueux à caractère ionique, procédé caractérisé en ce que ledit milieu résulte de la mise en contact d'au

25 moins un halogénure d'aluminium avec au moins un halogénure d'ammonium quaternaire et/ou de phosphonium quaternaire et avec au moins un hydrocarbure aromatique

Le milieu de type "sels fondus" est donc constitué:

- 30 a) d'halogénures, plus particulièrement chlorures et/ou bromures, d'ammonium quaternaires et/ou phosphonium quaternaires (noté produit A);
- b) d'halogénure d'aluminium (noté produit B);
- c) d'hydrocarbure aromatique simple, condensé ou substitué (noté produit
- 35 C);
- d) optionnellement d'un dérivé organique de l'aluminium (noté produit D).

Les halogénures d'ammonium quaternaires et les halogénures de phosphonium quaternaires utilisables dans le cadre de l'invention répondent de préférence aux formules générales $NR^1R^2R^3R^4X$ et $PR^1R^2R^3R^4X$, où X représente Cl ou Br, R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentant chacun l'hydrogène, un groupement alkyle, aliphatique (saturé ou insaturé) ou aromatique, comprenant 1 à 12 atomes de carbone. Les halogénures d'ammonium et/ou de phosphonium quaternaires peuvent également être dérivés d'hétérocycles comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore. A titre d'exemples on peut citer le chlorure de tétrabutylphosphonium, le chlorure de N-butylpyridinium, le bromure d'éthylpyridinium, le chlorure de butyl-3 méthyl- 1 imidazolium, le chlorure de diéthylpyrazolium, le chlorhydrate de pyridinium, le chlorure de triméthylphényl ammonium, .

Les hydrocarbures aromatiques selon l'invention sont le benzène et ses substitués de formule générale $C_6H_xR_{6-x}$, R étant un radical alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl tel que $C_6H_5CH_2-$, et x prenant les valeurs de 1 à 5 ; le naphthalène et ses substitués de formule générale $C_{10}H_xR_{8-x}$, R étant défini comme ci-dessus et x étant compris entre 0 et 7; l'anthracène et ses dérivés de formule générale $C_{14}H_xR_{8-x}$ où R tel que défini précédemment, x égal de 0 à 7 inclus..

Ils peuvent être utilisés seuls ou en mélange. A titre d'exemples on peut citer le benzène, le toluène, les xylènes, le durène et l'isodurène, le pentaméthylbenzène, l'hexaméthylbenzène, l' α -méthyl-naphthalène, le diméthyl-2,6 anthracène.

Les dérivés organiques de l'aluminium selon l'invention ont pour formule générale AlR_xX_{3-x} dans laquelle R est un radical alkyl, linéaire ou ramifié, comportant 2 à 8 atomes de carbone, X étant le chlore ou le brome et x ayant une valeur égale à 1, 2 ou 3. A titre d'exemples on peut utiliser le dichloroéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le sesquichlorure

de diisobutylaluminium, le dichloroisobutylaluminium et le chlorodiéthylaluminium.

5 Les composants des "sels fondus" tels que définis ci-dessus sont mis en oeuvre dans des rapports molaires A:B compris entre 1:0,5 et 1:3, de préférence entre 1:1 et 1:2; B:C compris entre 1:1 et 1:100, de préférence entre 1:1 et 1:10 et B:D compris entre 1:0 et 1: 10 de préférence entre 1:0,01 et 1:5. Il est néanmoins nécessaire que les composants et leurs proportions soient tels que le mélange soit liquide à la température à laquelle se fait
10 l'introduction du composé du nickel et la phosphine, bien que la réaction catalytique de dimérisation puisse se faire à une température inférieure ou supérieure à la température de fusion de la composition catalytique. Si l'hydrocarbure aromatique se partage entre la phase polaire et la phase hydrocarbonée que constitue les dimères et les oligomères, il est nécessaire
15 d'ajouter de façon continue de cet hydrocarbure aromatique en sorte que sa concentration dans la phase polaire reste dans la fourchette donnée ci-dessus.

20 Les composés entrant dans la composition selon l'invention, peuvent être mélangés dans un ordre quelconque. Le mélange peut se faire par une simple mise en contact suivie d'une agitation jusqu'à formation d'un liquide homogène. Ce mélange peut être fait en dehors du réacteur de dimérisation ou de préférence dans ce réacteur.

25 Les composés du nickel selon l'invention sont le chlorure, le bromure, le sulfate, les carboxylates, par exemple l'éthyl-2 hexanoate, les phénates, l'acétylacétonate, en mélange avec une phosphine tertiaire, ou leurs complexes avec une phosphine tertiaire. On peut également utiliser les
30 complexes organométalliques du nickel contenant ou non des phosphines

Les phosphines selon l'invention répondent aux formules générales $PR^1R^2R^3$ et $R^1R^2P-R'-PR^1R^2$ dans lesquels R^1, R^2 et R^3 identiques ou différents, sont des radicaux alkyl, cycloalkyl, aryl ou aralkyl comportant de 1 à 10 atomes de carbone, et R' un reste bivalent aliphatique de 1 à 6 atomes de carbone.

35 A titre d'exemples on peut citer :

- 5 la triisopropylphosphine,
la tricyclohexylphosphine,
la tribenzylphosphine,
la dicyclohexylphenylphosphine,
la tétra cyclohexylméthylène-diphosphine
la diisopropyltertiobutylphosphine.

10 A titre d'exemples de composés du nickel utilisables selon l'invention on peut citer les complexes $\text{NiCl}_2, 2\text{P}(\text{isopropyl})_3$, $\text{NiCl}_2, 2\text{P}(\text{cyclohexyl})_3$, $\text{NiCl}_2, 2\text{pyridine}$ en mélange avec un équivalent de triisopropylphosphine, le chlorure de nickel en mélange avec un équivalent de triisopropylphosphine, l'acétate de nickel en mélange avec un équivalent de tricyclohexylphosphine, le chlorure de π - allylnickeltriisopropylphosphine.

15 Les oléfines susceptibles d'être dimérisées ou oligomérisées par les compositions catalytiques selon l'invention sont l'éthylène, le propylène, les n-butènes et les n-pentènes, seules ou en mélange, pures ou diluées par un alcane, telles qu'on les trouve dans des "coupes" issues des procédés de raffinage du pétrole, comme le craquage catalytique ou le craquage à la
20 vapeur.

La réaction catalytique de dimérisation des oléfines peut être conduite en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu avec un ou plusieurs étages de réaction. Une vigoureuse agitation doit assurer un bon contact
25 entre le ou les réactifs et la composition catalytique. La température de réaction peut être comprise entre -40 et $+70$ °C, de préférence entre -20 et $+50$ °C. On peut opérer au dessus ou en dessous de la température de fusion de la composition catalytique, l'état solide dispersé n'étant pas une limitation au bon déroulement de la réaction. La chaleur engendrée par la réaction peut
30 être éliminée par tous les moyens connus de l'homme de l'art. La pression peut être comprise entre la pression atmosphérique et 20 Mpa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5 MPa. Les produits de la réaction et le ou les réactifs qui n'ont pas réagi sont séparés du système catalytique par simple décantation puis fractionnés.

35

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée:

EXEMPLE 1

Préparation du solvant ionique.

5 On a mélangé à température ambiante 17,5g (0,1 mole) de chlorure de butylméthyl imidazolium, 16,3g (0,122 mole) de chlorure d'aluminium sublimé, 0,26 g (0,002 mole) de dichloroéthylaluminium et 4,02g (0,03 mole) d'isodurène. On a obtenu ainsi un liquide jaune claire.

10 Dimérisation du propylène.

Un réacteur en verre de 100 ml muni d'une sonde de mesure de température, d'un barreau aimanté pour assurer une bonne agitation et d'une double enveloppe permettant la circulation d'un liquide de réfrigération, a été purgé d'air et d'humidité, et maintenu à la pression atmosphérique de propylène à
15 99% de pureté. On y a introduit 45 mg (0,1 mmole) du complexe $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{iPr})_3$ puis on a abaissé la température à $-15\text{ }^\circ\text{C}$ et injecté à l'aide d'une seringue 3,5 ml de la composition liquide ci-dessus préparée et 7 ml d'heptane. On a mis l'agitation en route et on a observé immédiatement une
20 absorption de propylène. Quand le réacteur a été aux trois quarts plein de liquide, on a arrêté l'agitation, on a laissé se décanter le "sel fondu" et on a soutiré la plus grande partie de la phase hydrocarbonée. On a recommencé l'opération sept fois. A ce moment on avait introduit au total 430g de
25 propylène. L'analyse des différentes fractions a montré qu'elles étaient composées à 85 % de dimères, à 12 % de trimères et à 3 % de tétramères. La composition des dimères qui était pratiquement identique dans toutes les fractions comportait 81 % de diméthyl-2,3 butènes, 2 % de n-hexènes et 17 % de méthyl-2 pentènes. Cette teneur en diméthylbutènes est bien supérieure à celle qui avait été décrite par G. Wilke.

30

EXEMPLE 1' (comparatif)

35 Préparation du solvant ionique.

On a préparé un solvant ionique dans des conditions identiques à celui de l'exemple précédent à ceci près qu'il n'a pas été ajouté d'hydrocarbure aromatique. Le liquide était dans ce cas pratiquement incolore.

5

Dimérisation du propylène.

On a opéré comme dans l'exemple précédent. La première fraction hydrocarbonée s'est révélée être composée de 83 % de dimères, 14 % de trimères et 3 % de tétramères ; les dimères contenaient 83 % de diméthyl-2,3 butènes, 2 % de n-hexènes et 15 % de méthyl-2 pentènes. Les dimères de la septième fraction, qui représentaient toujours 85 % des produits, ne contenaient plus que 11 % de diméthyl-2,3 butènes à côté de 16 % de n-hexènes et de 63 % de méthyl-2 pentènes. La composition de la dernière fraction est particulièrement basse en diméthylbutènes.

15

EXEMPLE 2

Dimérisation du propylène

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près qu'au lieu de 45 mg du complexe $\text{NiCl}_2, 2\text{P}(\text{iPr})_3$ on a introduit 69 mg (0,1 mmole) du complexe $\text{NiCl}_2, 2\text{P}(\text{cyclohexyl})_3$. On a effectué trois soutirages, ce qui correspondait à 210 g de propylène introduit. Les trois fractions étaient constituées à 78% de dimères, à 18% de trimères et à 4% de tétramères. Les dimères contenaient 84% de diméthyl-2,3 butènes, de 1% de n-héxènes et de 15% de méthyl-2 pentènes. Les dimères étaient particulièrement riches en diméthylbutènes.

25

EXEMPLE 3

Préparation du solvant ionique

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près que l'isodurène a été remplacé par 4,26 g d' α -méthylnaphtalène.

30

Dimérisation du propylène

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près qu'on a utilisé le "sel fondu " préparé à cet effet, et qu'on a introduit 50 mg (0.12 mmole) du complexe $\text{NiCl}_2, 2\text{PiPr}_3$. On a effectué trois soutirages. La première fraction était

35

composée à 78% de dimères qui contenaient 84% de diméthyl-2,3 butènes. La dernière fraction était composée à 88% de dimères qui contenaient 65% de diméthyl-2,3 butènes.

5 EXEMPLE 4

Préparation du solvant ionique

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près que l'isodurène a été remplacé par 4,4 g de pentaméthylbenzène

10

Dimérisation du propylène

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près qu'on a utilisé le "sel fondu " préparé à cet effet, et qu'on a introduit 50 mg (0,12 mmole) du complexe $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$. On a effectué six soutirages correspondant à 370 g de propylène introduit. La première fraction était composée à 79% de dimères qui contenaient 83% de diméthyl-2,3 butènes. La dernière fraction était composée à 84% de dimères qui contenaient 75% de diméthyl-2,3 butènes.

15

EXEMPLE 5

20

Cet exemple illustre le cas pour lequel l'hydrocarbure aromatique, ici le toluène, se partage entre la phase polaire et la phase constituée par les oligomères. Il en est alors ajouté après chaque soutirage.

Préparation du solvant ionique

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près que l'isodurène a été remplacé par 2,46 g de toluène.

Dimérisation du propylène

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près qu'on a utilisé le "sel fondu " préparé à cet effet, et qu'on a introduit 50 mg (0,12 mmole) du complexe $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PiPr}_3$. On a effectué six soutirages correspondant à 370 g de propylène introduit. Après chaque soutirage on a ajouté 0,2 mL de toluène. La première fraction était composée à 78% de dimères qui contenaient 83% de diméthyl-2,3 butènes. La dernière fraction était composée à 78% de dimères qui contenaient 83% de diméthyl-2,3 butènes. Dans un essai

35

identique dans lequel on n'avait pas ajouté de toluène après chaque soutirage la dernière fraction ne contenait plus que 10% de diméthylbutènes. Il est bien entendu que dans un procédé fonctionnant en continu, le toluène serait ajouté en continu ou périodiquement dans le mélange agité de la composition catalytique et des produits de réaction.

5

10

REVENDICATIONS

1. Composition catalytique pour la dimérisation, la codimérisation et l'oligomérisation des oléfines comportant au moins un composé du nickel mélangé ou complexé avec au moins une phosphine tertiaire, dissous au moins en partie dans un milieu non-aqueux à caractère ionique résultant de la mise en contact d'au moins un halogénure d'aluminium (A), avec au moins un halogénure d'ammonium quaternaire ou/et d'au moins un halogénure de phosphonium quaternaire (B), et avec au moins un hydrocarbure aromatique (C) .
2. Composition catalytique selon la revendication 1 dans laquelle l'halogénure d'ammonium quaternaire est choisi dans le groupe constitué par le chlorure de N-butylpyridinium, le bromure d'éthylpyridinium, le chlorure de butyl-3méthyl-1 imidazolium, le chlorure de diéthylpyrazolium et le chlorure de butylpyridinium.
3. Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes dans laquelle l'halogénure de phosphonium quaternaire est le chlorure de tétrabutylphosphonium.
4. Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes dans laquelle l'halogénure d'aluminium est choisi dans le groupe formé par le chlorure d'aluminium et le bromure d'aluminium.
5. Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes dans laquelle l'hydrocarbure aromatique est choisi dans le groupe formé par le benzène, les substitués du benzène de formule générale $C_6H_xR_{6-x}$ où R est un radical alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl et où x égal de 1 à 5 inclus, le naphthalène, les substitués du naphthalène de formule générale $C_{10}H_xR_{8-x}$ avec R tel que défini précédemment et x égal de 0 à 7 inclus, l'anthracène, les substitués de l'anthracène de formule générale $C_{14}H_xR_{8-x}$ avec R tel que défini précédemment et x égal de 0 à 7 inclus.
6. Composition catalytique selon la revendication 5, dans laquelle l'hydrocarbure aromatique est choisi dans le groupe formé par le toluène,

les xylènes, le durène, l'isodurène, le pentaméthylbenzène, l' α -méthylnaphtalène, le diméthyl-2,6 anthracène.

- 5 7 Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le milieu non-aqueux contient également un dérivé organique de l'aluminium (D) de formule générale AlR_xX_{3-x} où R est un radical alkyl, linéaire ou ramifié, comportant de 2 à 8 atomes de carbone, X est le chlore ou le brome et x est égal à 1, 2 ou 3.
- 10 8 Composition catalytique selon la revendication 7 dans laquelle le dérivé organique de l'aluminium est choisi dans le groupe formé par le dichloroéthylaluminium, le dichloroisobutylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le sesquichlorure d'isobutylaluminium.
- 15 9 Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le rapport molaire A : B est compris entre 1:0,5 et 1:3, le rapport molaire B : C est compris entre 1:1 et 1:100.
- 20 10 Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le rapport molaire A : B est préférentiellement compris entre 1:1 et 1:2, le rapport molaire B : C est préférentiellement compris entre 1:1 et 1:10.
- 25 11 Composition catalytique selon l'une des revendications 7 à 10 dans laquelle le rapport molaire B : D est compris entre 1:0 et 1:10.
- 30 12 Composition catalytique selon l'une des revendications 7 à 11 dans laquelle le rapport molaire B : D est préférentiellement compris entre 1:0,01 et 1:5.
- 35 13 Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé du nickel est choisi dans le groupe formé par le chlorure, le bromure, le sulfate, l'acétylacétonate, les carboxylates, les phénates de nickel.

- 14 Composition catalytique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phosphine est choisie dans le groupe formé par la triisopropylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la tribenzylphosphine, la diisopropyltertiobutylphosphine, la phényldicyclohexylphosphine et la tétra cyclohexylméthylènediphosphine.
- 5
- 15 Procédé pour la dimérisation, la codimérisation ou l'oligomérisation d'au moins une oléfine, procédé dans lequel l'oléfine est mise en contact d'au moins un composé du nickel mélangé ou complexé avec au moins une phosphine tertiaire, ledit composé étant dissous au moins en partie, dans un milieu non-aqueux à caractère ionique, procédé caractérisé en ce que ledit milieu résulte de la mise en contact d'au moins un halogénure d'aluminium avec au moins un halogénure d'ammonium quaternaire et/ou au moins un halogénure de phosphonium quaternaire et avec au moins un hydrocarbure aromatique.
- 10
- 15
- 16 Procédé selon la revendication 15 dans lequel la température de réaction est comprise entre -40°C et $+70^{\circ}\text{C}$ et la pression comprise entre 0,1 et 20 MPa.
- 20
- 17 Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16 dans lequel la température de réaction avec l'oléfine est comprise entre -20°C et $+30^{\circ}\text{C}$.
- 25
- 18 Procédé selon l'une des revendications 15 à 17 dans lequel de l'hydrocarbure aromatique est introduit pendant la réaction avec l'oléfine.
- 30

BREVET D'INVENTION

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

NOUVELLE COMPOSITION CONTENANT DU NICKEL
POUR LA CATALYSE DE DIMERISATION ET D'OLIGOMERISATION DES OLEFINES

Invention de Yves Chauvin, Sandra Einloft, Hélène Olivier,

N°9311382

Abrégé descriptif :

L'invention concerne une composition catalytique pour la dimérisation et l'oligomérisation des oléfines en présence d'halogénure d'alkylaluminium résultant du mélange d'un équivalent d'un complexe du nickel bivalent contenant deux molécules de phosphine tertiaire avec un équivalent d'un complexe du nickel ne contenant pas d'eau et de phosphine. Ce mélange est particulièrement utilisable dans les compositions liquides que font les halogénures d'ammonium quaternaires avec les halogénures d'aluminium. L'invention concerne également le procédé de dimérisation et d'oligomérisation avec cette composition.

L' invention concerne un procédé et une nouvelle composition catalytique pour la dimérisation et l'oligomérisation des oléfines, et en particulier du propylène, en présence d'un halogénure d'alkylaluminium, ladite composition résultant du mélange d'un équivalent d'un complexe bivalent du nickel
5 contenant deux molécules d'une phosphine tertiaire, avec un équivalent d'un complexe du nickel bivalent ne contenant pas de phosphine. Ces mélanges sont plus particulièrement utilisables dans les compositions liquides à caractère ionique que forment les halogénures d'ammonium quaternaires, ou/et les halogénures de phosphonium quaternaires avec les halogénures
10 d'aluminium et/ou les halogénures d'alkylaluminium et éventuellement les hydrocarbures aromatiques.

On sait que la nature des substituants portés par l'atome de phosphore des phosphines liées au nickel exerce une influence considérable sur le mode d'enchaînement des molécules d'oléfines, et plus particulièrement du propylène, lors de leur dimérisation catalytique comme décrit par G. Wilke et
15 al. dans Ind. Eng. Chem., 1970, 62, n°12, p34, et le brevet GB 1.410.430. Pour catalyser la dimérisation G. Wilke utilise les complexes π -allyliques du nickel contenant une seule phosphine. Ces complexes sont difficiles à préparer, relativement peu stables et très sensibles à l'eau et à l'humidité.
20 C'est pourquoi cette invention n'a jamais reçu d'application pratique.

Les phosphines ont été introduites dans le catalyseur par des voies les plus diverses. En particulier les complexes que font les sels de nickel bivalents avec deux équivalents de phosphines tertiaires ont été utilisés en association avec les halogénures d'alkylaluminium, comme catalyseurs de dimérisation
25 des oléfines, et particulièrement du propylène. L'intérêt de l'utilisation de tels complexes réside dans leur préparation aisée et leur stabilité à l'air d'où leur facilité de mise en oeuvre. L'inconvénient de ces composés est qu'ils utilisent deux molécules de phosphine par atome de nickel, alors qu'il a été montré qu'une seule suffit pour exercer son influence. Ceci est d'autant plus
30 regrettable que les alkylphosphines sont des composés onéreux et que d'autre part la phosphine en excès exerce un effet négatif sur la vitesse de réaction.

Il a maintenant été trouvé que le mélange d'un équivalent d'un complexe du nickel bivalent contenant deux molécules d'une phosphine tertiaire avec un
35 équivalent d'un composé du nickel ne contenant pas d'eau et de phosphine conduit à des catalyseurs dont l'activité est élevée et stable et dont la

sélectivité en isomères les plus ramifiés est importante et équivalente à celle qui est obtenue avec le seul complexe contenant deux phosphines, lesdits catalyseurs ayant un prix nettement inférieur.

5 Plus précisément, un objet de l'invention est une composition catalytique pour la dimérisation et l'oligomérisation des oléfines en présence d'halogénure d'alkylaluminium ladite composition résultant du mélange d'un équivalent d'un complexe du nickel bivalent contenant deux molécules de phosphine tertiaire avec un équivalent d'un composé bivalent du nickel ne contenant pas d'eau ni de phosphine.

10 Un autre objet de l'invention est un procédé pour la dimérisation et l'oligomérisation des oléfines, procédé dans lequel l'oléfine est mise en contact, en présence d'un halogénure d'alkylaluminium, avec un milieu catalytique contenant au moins un complexe bivalent du nickel avec deux molécules d'une phosphine tertiaire, ledit complexe étant dissous au moins
15 en partie dans un milieu non-aqueux à caractère ionique, procédé caractérisé en ce que le milieu catalytique contient également au moins un composé bivalent du nickel ne contenant pas d'eau ni de phosphine, ledit composé étant présent à raison d'un équivalent pour un équivalent dudit complexe du nickel avec deux molécules de phosphine.

20 Le mélange des deux types de composés du nickel doit nécessairement être associé à un halogénure d'alkylaluminium. Ce mélange peut être utilisé dans des mises en oeuvre classiques de la réaction, c'est-à-dire sans solvant ou en présence d'un hydrocarbure halogéné ou non halogéné. Il peut être utilisé en solution dans des compositions liquides non-aqueuses à caractère
25 ionique, appelées "sels fondus", par exemple celles résultant de la mise en contact d'halogénures d'ammonium quaternaires et/ou d'halogénures de phosphonium quaternaires avec des dihalogénures d'alcyle aluminium et éventuellement en outre un trihalogénure d'aluminium tels que décrites dans le brevet US 5.104.840.

30 Les composés du nickel contenant deux molécules de phosphine selon l'invention ont pour formule générale $NiX_2 \cdot 2(\text{phosphine tertiaire})$ dans laquelle X peut être l'anion chlorure, bromure, iodure, nitrate, acétate et X_2 l'anion sulfate Les phosphines selon l'invention répondent aux formules
35 générales $PR^1R^2R^3$ et $R^1R^2P-R^1-PR^1R^2$ dans lesquels R^1, R^2 et R^3 identiques ou différents, sont des radicaux alkyl, cycloalkyl, aryl ou aralkyl comportant de 1 a

10 atomes de carbone, et R' un reste bivalent aliphatique de 1 a 6 atomes de carbone.

A titre d'exemples on peut citer :

- 5 la triisopropylphosphine,
 la tricyclohexylphosphine,
 la tribenzylphosphine,
 la dicyclohexylphenylphosphine,
 la tétra cyclohexylmethylene-diphosphine,
 10 la isopropyltertiobutylphosphine.

A titre d'exemples de composés du nickel comportant deux molécules de phosphines utilisables selon l'invention on peut citer les complexes $NiCl_2, 2P(isopropyl)_3$, $NiCl_2, 2P(cyclohexyl)_3$.

- 15 Les composés du nickel ne comportant pas de phosphine sont les sels du nickel bivalents, non solvatés ou solvatés, la présence d'eau étant exclue, de formule générale NiX_2L_x dans laquelle X peut être l'anion chlorure, bromure, iodure, nitrate, carboxylate et X_2 l'anion sulfate, L peut être un composé oxygéné ou azoté tel un ether, ester, l'ammoniac, une amine primaire,
 20 secondaire ou tertiaire, un hétérocycle comportant un ou plusieurs hétéroatomes identiques ou différents, et x prenant la valeur 0, 2, 4.

A titre d'exemples de composés du nickel ne contenant pas de phosphine on peut citer les complexes $NiCl_2$; $NiCl_2, 2pyridine$; $NiCl_2, diméthoxyéthane$; $NiCl_2, 4NH_3$; l'acétate de nickel; l' octoate de nickel.

- 25 Les dérivés organiques de l'aluminium selon l'invention ont pour formule générale AlR_xX_{3-x} dans laquelle R est un radical alkyl, linéaire ou ramifié, comportant 2 a 8 atomes de carbone, X étant le chlore ou le brome et x ayant une valeur égale à 1, 2 ou 3. A titre d'exemples on peut utiliser le
 30 dichloroéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le sesquichlorure de diisobutylaluminium, le dichloroisobutylaluminium et le chlorodiéthylaluminium. Le composé de l'aluminium peut être mis en oeuvre dans un rapport molaire aluminium:nickel compris entre 2:1 et 100:1, de préférence compris entre 5:1 et 50:1. .

- 35 Les composés entrant dans la composition selon l'invention, peuvent être mélangés dans un ordre quelconque soit dans un solvant hydrocarboné ou

hydrocarboné halogéné, tels le chlorobenzène ou le chlorure de méthylène, soit dans les produits de dimérisation ou d'oligomérisation des oléfines, soit dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique.

- 5 Le mélange peut se faire par une simple mise en contact suivie d'une agitation jusqu'à formation d'un liquide homogène. Il se fait en absence d'air et de préférence en présence d'oléfine.

Les milieux liquides non-aqueux à caractère ionique dans lesquels peut se dérouler la réaction sont constitués:

- 10 a) d'halogénures, plus particulièrement chlorures et/ou bromures, d'ammonium quaternaires et/ou phosphonium quaternaires;
 b) de trichlorure d'aluminium et/ou de tribromure d'aluminium ;
 c) optionnellement et de préférence en présence d'hydrocarbures aromatiques simples, condensés et substitués ;
 15 d) optionnellement d'un dérivé organique de l'aluminium .

Les halogénures d'ammonium quaternaires et les halogénures de phosphonium quaternaires utilisables répondent de préférence aux formules générales $NR^1R^2R^3R^4X$ et $PR^1R^2R^3R^4X$, où X représente Cl ou Br, R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentant chacun l'hydrogène, un groupement
 20 alkyle, aliphatique (saturé ou insaturé) ou aromatique, comprenant 1 à 12 atomes de carbone. Les halogénures d'ammonium et/ou de phosphonium peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore. A titre d'exemples
 25 on peut citer le chlorure de tétrabutylphosphonium, le chlorure de N-butylpyridinium, le bromure d'éthyl pyridinium, le chlorure de butyl-3 méthyl- 1 imidazolium, le chlorure de diéthylpyrazolium, le chlorhydrate de pyridinium, le chlorure de triméthylphénylammonium.

30

Les oléfines susceptibles d'être dimérisées ou oligomérisées par les compositions catalytiques selon l'invention sont l'éthylène, le propylène, les n-butènes et les n-pentènes, seules ou en mélange, pures ou diluées par un
 35 alcane, telles qu'on les trouve dans des "coupes" issues des procédés de

raffinage du pétrole, comme le craquage catalytique ou le craquage à la vapeur.

5 La réaction catalytique de dimérisation des oléfines peut être conduite en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu avec un ou plusieurs étages de réaction. . La température de réaction peut être comprise entre -40 et +70 °C, de préférence entre -20 et +50 °C. La chaleur engendrée par la réaction peut être éliminée par tous les moyens connus de l'homme de l'art. La pression peut être comprise entre la pression atmosphérique, ou une
10 pression inférieure à la pression atmosphérique, et 20 MPa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5 MPa. Les produits de la réaction et le ou les réactifs qui n'ont pas réagi sont séparés du système catalytique par simple décantation puis fractionnés.

15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée:

EXEMPLE 1

Un réacteur en verre de 100 ml muni d'une sonde de mesure de température,
20 d'un barreau aimanté pour assurer une bonne agitation et d'une double enveloppe permettant la circulation d'un liquide de réfrigération, a été purgé d'air et d'humidité, et maintenu à la pression atmosphérique de propylène à 99% de pureté. On y a introduit 22 mg (0,05 mmole) du complexe $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{iPr})_3$ et 14mg (0.05 mmole) du composé $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Pyridine}$ puis on a abaissé la température à -15 °C et injecté à l'aide d'une seringue 3,5 ml de la
25 composition liquide constituée de 0,1 mole de chlorure de butylméthylimidazolium, de 0,122 mole de chlorure d'aluminium sublimé, de 0,002 mole de dichloroéthylaluminium et de 0.03 mole d'isodurène. On a mis l'agitation en route et on a observé immédiatement une absorption de propylène. Quand le réacteur a été aux trois quarts plein de liquide, on a arrêté l'agitation, on a
30 laissé se décanter le "sel fondu" et on a soutiré la plus grande partie de la phase hydrocarbonée. On a recommencé l'opération six fois. A ce moment on avait introduit au total 300 g de propylène. L'analyse des différentes fractions à montré qu'elles étaient composées à 75 % de dimères, à 22 % de trimères et à 3 % de tétramères. La composition des dimères qui était pratiquement
35

identique dans toutes les fractions comportait 81 % de diméthyl-2,3 butènes, 2 % de n-hexènes et 17 % de méthyl-2 pentènes.

EXEMPLE 1' comparatif.

5

On a opéré comme dans dans l'exemple 1 à ceci près qu'on a utilisé 0,1 mmole du complexe $\text{NiCl}_2,2\text{P}(\text{iPr})_3$ et pas de composé $\text{NiCl}_2,2\text{Pyridine}$. Les résultats ont été identiques à ceci près qu'on n'a converti que 240 g de propylène.

10

EXEMPLE 2

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près qu'au lieu de d'isodurène la composition liquide contenait du toluène . On a effectué six soutirages, ce qui correspondait à 325 g de propylène introduit. Après chaque soutirage on introduisait 0.2 ml de toluène. Les six fractions étaient constituées à 78% de dimères, 19% de trimères et 3% de tétramères. Les dimères contenaient 83% de diméthyl-2,3 butènes, de 2% de n-héxènes et de 15% de méthyl-2 pentènes.

20

EXEMPLE 3

On a opéré comme dans l'exemple 1 à ceci près qu'au lieu du complexe $\text{NiCl}_2,2\text{P}(\text{iPr})_3$ on a utilisé la même quantité du complexe $\text{NiCl}_2,2\text{P}(\text{Bu})_3$ et qu'on a opéré à $+5^\circ\text{C}$. Quand le réacteur a été aux trois quarts plein de liquide, on a arrêté l'agitation, on a laissé se décanter le "sel fondu" et on a soutiré la plus grande partie de la phase hydrocarbonée. On a recommencé l'opération sept fois. A ce moment on avait introduit au total 408 g de propylène. L'analyse des différentes fractions à montré qu'elles étaient composées à 89 % de dimères, 8 % de trimères et 3 % de tétramères. La composition des dimères qui était pratiquement identique dans toutes les fractions comportait 31 % de diméthyl-2,3 butènes, 5 % de n-hexènes et 64 % de méthyl-2 pentènes.

35

REVENDEICATIONS

1. Composition catalytique pour la dimérisation et l'oligomérisation des oléfines en présence d'un halogénure d'alkylaluminium, ladite composition résultant du mélange d'un équivalent d'un complexe du nickel bivalent contenant deux molécules de phosphine tertiaire avec un équivalent d'un composé bivalent du nickel ne contenant pas d'eau ni de phosphine.
2. Composition catalytique selon la revendication 1 dans laquelle le rapport molaire aluminium:nickel est compris entre 2:1 et 100:1, de préférence compris entre 5:1 et 50:1.
3. Composition catalytique selon les revendications 1 et 2 dans laquelle le complexe du nickel possédant deux molécules de phosphine a pour formule générale $NiX_2,2(\text{phosphine tertiaire})$ dans laquelle X peut être l'anion chlorure, bromure, iodure, nitrate, acétate et X_2 l'anion sulfate.
4. Composition catalytique selon une des revendications 1 à 3 dans laquelle la phosphine tertiaire est choisie dans le groupe formé par la triisopropylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la tribenzylphosphine, la dicyclohexylphenylphosphine, la tétra cyclohexylméthylène-diphosphine, la diisopropyltertiobutylphosphine.
5. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle les complexes contenant la phosphine sont choisis dans le groupe formé par $NiCl_2,2P(\text{isopropyl})_3$ et $NiCl_2,2P(\text{cyclohexyl})_3$.
6. Composition catalytique selon la revendication 1 dans laquelle les composés du nickel ne comportant pas de phosphine ont pour formule générale NiX_2L_x dans laquelle X est l'anion chlorure, bromure, iodure, nitrate, carboxylate et X_2 l'anion sulfate, L est un composé oxygéné ou azoté tel un ether, ester, l'ammoniac, une amine primaire, secondaire ou tertiaire, un hétérocycle comportant un ou plusieurs hétéroatomes identiques ou différents, et x prenant la valeur 0, 2, 4.

- 7 Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 6 dans laquelle les composés du nickel ne contenant pas de phosphine sont choisis dans le groupe formé par NiCl_2 ; $\text{NiCl}_2,2\text{pyridine}$; $\text{NiCl}_2,\text{diméthoxyéthane}$; $\text{NiCl}_2,4\text{NH}_3$; l'acétate de nickel, l' octoate de nickel.
- 8 Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 7 dans laquelle le composé organique de l'aluminium est choisi dans le groupe formé par le dichloroéthylaluminium, le dichloroisobutylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium et le sesquichlorure de diisobutylaluminium.
- 9 Procédé pour la dimérisation et l'oligomérisation des oléfines, procédé dans lequel l'oléfine est mise en contact, en présence d'un halogénure d'alkylaluminium, avec un milieu catalytique contenant au moins un complexe bivalent du nickel avec deux molécules de phosphine tertiaire, ledit complexe étant dissous au moins en partie dans un milieu non-aqueux à caractère ionique, procédé caractérisé en ce que le milieu catalytique contient également au moins un composé bivalent du nickel ne contenant pas d'eau ni de phosphine, ledit composé étant présent à raison de un équivalent pour un équivalent du dit complexe du nickel avec deux molécules de phosphine.
- 10 Procédé selon la revendication 9 dans lequel le complexe du nickel possédant deux molécules de phosphine a pour formule générale $\text{NiX}_2,2(\text{phosphine tertiaire})$ dans laquelle X peut être l'anion chlorure, bromure, iodure, nitrate, acétate et X_2 l'anion sulfate.
- 11 Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, dans lequel la phosphine tertiaire est la triisopropylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la tribenzylphosphine, la dicyclohexylphenylphosphine, la tétra cyclohexylméthylène-diphosphine, la diisopropyltertiobutylphosphine.

- 12 Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 dans lequel les complexes contenant la phosphine sont choisis dans le groupe formé par $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{isopropyl})_3$ et $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{cyclohexyl})_3$.
- 5 13 Procédé selon la revendication 9 dans lequel les composés du nickel ne comportant pas de phosphine ont pour formule générale NiX_2L_x dans laquelle X est l'anion chlorure, bromure, iodure, nitrate, carboxylate et X_2 l'anion sulfate, L est un composé oxygéné ou azoté tel un ether, ester, l'ammoniac, une amine primaire, secondaire ou tertiaire, un hétérocycle comportant un ou plusieurs hétéroatomes identiques ou différents, et x prenant la valeur 0, 2, 4.
- 10
- 14 Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 dans lequel les composés du nickel ne contenant pas de phosphine sont choisis dans le groupe formé par NiCl_2 ; $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$; $\text{NiCl}_2 \cdot \text{diméthoxyéthane}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$; l'acétate de nickel, l' octoate de nickel.
- 15
- 15 Procédé selon l'une des revendications 9 à 14 dans lequel le composé organique de l'aluminium est choisi dans le groupe formé par le dichloroéthylaluminium, le dichloroisobutylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium et le sesquichlorure d'isobutylaluminium.
- 20
- 16 Procédé selon l'une des revendications 9 à 15, dans lequel le milieu non-aqueux à caractère ionique comprend au moins un halogénure d'ammonium quaternaire et/ou un halogénure de phosphonium quaternaire, et au moins un composé de l'aluminium choisi dans le groupe formé par les halogénures d'alkylaluminium et les halogénures d'aluminium.
- 25
- 30 17 Procédé selon la revendication 16, dans lequel le milieu contient également un hydrocarbure aromatique.