



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

Letícia Alves Vargas, Prof. Dra. Katia Bernardo Gusmão

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

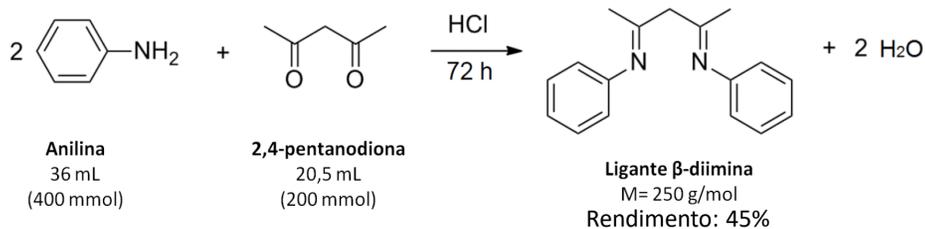
INTRODUÇÃO

A oligomerização de olefinas leves tem como produtos principais intermediários de síntese para a indústria petroquímica, destacando-se a importância para a produção de α -olefinas que se encontram na fração α -C₄-C₁₀, utilizadas como co-mônômeros na produção de polietileno. O uso de materiais heterogeneizados se demonstra uma alternativa promissora para diminuir o uso de solventes orgânicos, aumentar a resistência do catalisador, facilitar a separação dos produtos do meio reacional e, conseqüentemente, a possibilidade de reutilização do catalisador, tornando o processo de obtenção desses produtos mais sustentável e economicamente viável.

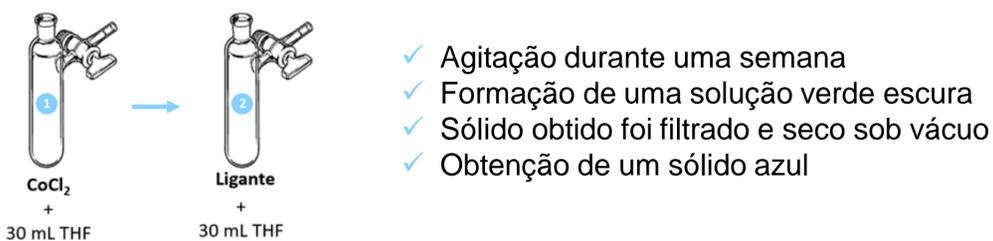
A proposta desse trabalho é imobilizar complexos homogêneos de cobalto utilizando um ligante do tipo β -diimina em sílica comercial visando a obtenção de sistemas catalíticos ativos e seletivos nas reações de oligomerização de olefinas, além de avaliar a possibilidade de reutilização deste novo catalisador.

METODOLOGIA

• Síntese do ligante:

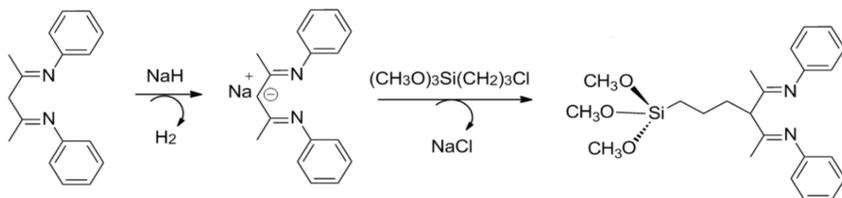


• Síntese do Complexo Homogêneo de Cobalto:

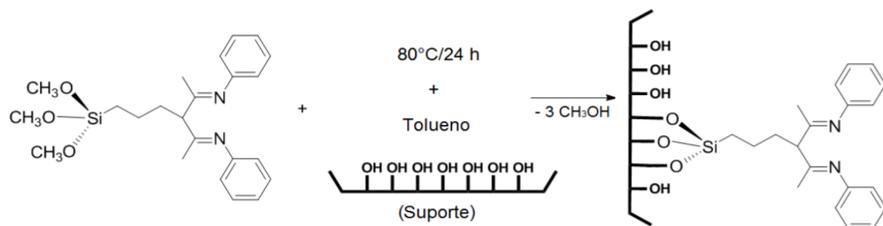


• Heterogeneização do ligante:

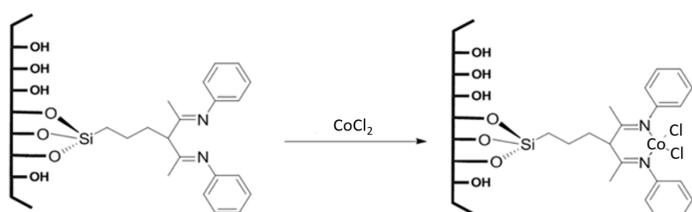
I. Obtenção do ligante funcionalizado



II. Ancoramento em sílica comercial:



III. Síntese dos complexos sílica- β -diimina:



METODOLOGIA (continuação)

IV. Realização dos testes catalíticos:



- ✓ 15 μ mol de cobalto
- ✓ 15 bar de eteno
- ✓ Solvente: Tolueno
- ✓ Solução de Al₂Et₃Cl₃ (EASC)
- ✓ 30 minutos

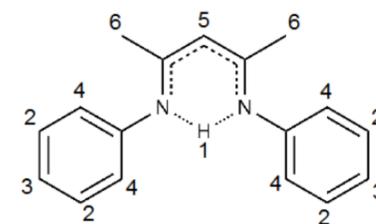
RESULTADOS

• Caracterização do ligante:

I. RMN ¹H:

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

	Atribuições	δ (ppm)	δ (ppm)*
1	s, 1H, N-H	12,74	12,72
2	t, 4H, <i>m</i> -ArH	7,32	7,30
3	t, 2H, <i>p</i> -Ar-H	7,08	7,06
4	d, 4H, <i>o</i> -CH	7,00	6,97
5	s, 1H, β -CH	4,92	4,89
6	s, 6H, α -CH	2,04	2,02



*Rossetto, E.; Caovilla, M.; Thiele, D.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 454, 2013, 152-159.

II. Análise elementar:

Tabela 2: Resultados da análise elementar:

%C	%H	%N
81,07	7,31	11,16

• Caracterização do ligante heterogeneizado:

I. RMN ²⁹Si:

- Q⁴ – siloxano (-109,32 ppm)
- Q³ – silanol simples (-98,72 ppm)
- Q² – silanol germinal (-89,90 ppm)
- T³ – C-Si(OSi)₃ (-66,68 ppm)

II. Análise elementar:

Tabela 3: Resultados da análise elementar:

Elemento	Percentual na amostra (%)
N	0,12

• Resultados dos testes catalíticos:

Tabela 4: Resultados das reações de oligomerização.

	Razão Al/Co	T (°C)	F.R. (10 ³ h ⁻¹)	S _{C4} (%)	C _{α-C₄} (%)
1	1000	10	16,5	100	88
2	1000	30	28	95,5	85,5
3	1500	30	13,6	95,8	89
4	500	30	13,7	95,4	86

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados da Tabela 4, concluiu-se que o sistema apresenta uma grande seletividade para a fração C _{α -C₄}, principalmente quando a reação foi realizada sob a temperatura de 30 °C e com a razão Al/Co igual à 1500.

Futuramente, serão realizadas a síntese e caracterização do complexo de cobalto ancorado em sílica comercial. Também serão realizados testes catalíticos visando avaliar a atividade e seletividade dos complexos heterogeneizados em reações de oligomerização de olefinas para comparação com reações realizadas em meio homogêneo.