

Dimerização de Propeno em meio Bifásico.

Bárbara C. Leal* (IC), Michèle O. de Souza (PQ), Roberto F. de Souza (PQ), Daniel Thiele (PG).

*ursl@terra.com.br

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, bairro Agronomia, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Palavras Chave: Propeno, dimerização, bifásico.

Introdução

Atualmente, um grande desafio da catálise é desenvolver sistemas que permitam uma fácil separação dos produtos do meio reacional e conseqüentemente, a reutilização do catalisador sem perda significativa de atividade. O emprego de líquidos iônicos (LIs) como meio reacional satisfaz essas condições. Um exemplo da aplicação de LIs pode ser visto no processo DIFASOL[®] do IFP¹.

Chauvin *et al.*² estudando a dimerização de propeno em meio bifásico com catalisadores do tipo NiCl₂.2L onde L é PR₃ obteve elevadas atividades e seletividades em 2,3-dimetilbutenos na dimerização de propeno, mostrando que o emprego de LIs organocloroaluminatos têm grande potencial como meio reacional em reações de dimerização.

No presente trabalho estudou-se a influência da relação [Al]/[Ni] e da quantidade do precursor catalítico [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂ **1** empregando o LI organocloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMICl).

Resultados e Discussão

O conhecimento dos parâmetros cinéticos em reações catalíticas é importante para otimizar o desempenho do sistema. Entre esses parâmetros, pode-se citar a influência da quantidade do precursor catalítico e, conseqüentemente, da quantidade de catalisador.

A tabela 1 (entradas 1-4) apresenta resultados do efeito da quantidade de **1** na dimerização de propeno usando **1** como precursor catalítico, e BMICl/AICl₃/AlEtCl₂ na proporção 0,45/0,50/0,05 como LI (BMICl/Al_{total} = 0,55). Observa-se que a diminuição da quantidade de **1**, provoca um aumento da atividade proporcional à diminuição de **1**, sendo que as seletividades permanecem inalteradas (%P e %Q traduzem os modos de inserção)³.

Sabendo que quando diminui-se a quantidade de **1**, concomitantemente a relação [Al]/[Ni] varia, preparouse um LI de composição BMICl/Al_{total} = 0,66 correspondendo, para o uso de 100 µmol de **1**, a uma relação [Al]/[Ni] de 95 (igual à da entrada 4 da Tabela 1) para verificar se a relação [Al]/[Ni] influencia na atividade. Nessas condições (entrada 5), a frequência de rotação obtida foi muito abaixo da obtida na 29^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

entrada 4, mostrando que a atividade é sensível à quantidade de **1** e não à [Al]/[Ni].

Tabela 1. Efeito da quantidade de **1** na dimerização bifásica de propeno e da relação [Al]/[Ni].

Entrada	1 /µmol	[Al]/[Ni]	Fr/h ⁻¹	P/%	Q/%
1	96	30	8496	22	14
2	67	43	18828	21	13
3	37	78	26460	22	12
4	30	95	29052	22	12
5*	100	95	11268	21	15

Cond. gerais: 3 mL LI; 35 mL ciclohexano; 1 atm; 30 min.; 30±6 °C. * BMICl/AICl₃/AlEtCl₂ 0,34/0,50/0,16.

O aumento da atividade observado, comparando entradas 1 e 5, poderia ser atribuído a uma maior solubilidade do propeno no LI da entrada 5. Desta forma pode-se concluir que a relação [Al]/[Ni] não interfere na atividade do sistema, fato este que torna o emprego de LI organocloroaluminato vantajoso em relação a sistemas homogêneos, para quais a atividade é dependente da relação [Al]/[Ni]. Pode-se observar também que os valores de P e Q referentes à entrada 5 permanecem inalterados mostrando que os modos de inserção do propeno não são influenciados pela relação [Al]/[Ni].

Conclusões

Pode-se concluir que com a diminuição da quantidade do precursor catalítico houve um aumento proporcional na atividade do sistema, sendo que este aumento não está relacionado com o aumento da relação [Al]/[Ni], uma vez que mantendo a quantidade do precursor catalítico, porém variando a relação [Al]/[Ni] este resultado é muito menor do que o esperado se este fator fosse determinante.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Olivier-Bourbigou, H.; Travers, J. A. C. P., *Petrol. Technol. Q. Autumn* **1999**, 141.

² Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, **1995**, 1149.

³ B. Bogdanovic in: *Advances in organometallic chemistry*. New York, (1964), v. 17, pp 129.