

Dimerização do eteno catalisada pelo complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ imobilizado em sílica obtida pelo processo sol-gel.

Marcéo Auler Milani^{1*} (PG), Michele Oberson de Souza¹ (PQ).

¹Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15003, CEP 91501-970, Porto Alegre- RS.

*marceoauler@gmail.com

Palavras Chave: Catálise, dimerização do eteno, níquel, processo sol-gel.

Introdução

O buteno-1, obtido por dimerização do eteno, é um produto de alto valor agregado e de maior interesse entre os butenos, pois esse alceno pode ser utilizado como co-monômero na produção de polímeros especiais [1]. Sistemas industriais existentes permitem a obtenção de olefinas terminais, porém são sistemas catalíticos homogêneos, o que dificulta a separação do catalisador dos produtos reacionais [2]. A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos, empregando espécies catalíticas suportadas, representa uma alternativa tecnológica para produção de buteno-1 e oligômeros através de um processo menos poluente, sem uso de solventes, e que permite a separação dos produtos reacionais do catalisador por simples filtração, sem a necessidade de uma etapa de destilação. O presente trabalho tem como objetivo a obtenção seletiva de buteno-1, a partir da reação de dimerização do eteno empregando o complexo bis(tetrafluoroborato) de hexaquis (acetonitrila) níquel(II) ou $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$, imobilizado sobre sílica sintetizada pelo processo sol-gel e o co-catalisador AlEt_3 .

Resultados e Discussão

A sílica que foi sintetizada através da metodologia de Stöber [3], permitiu a obtenção de partículas esféricas regulares na ordem de 400 nm conforme a análise por MEV. O complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ foi sintetizado seguindo a literatura [4] e foi suportado sobre a sílica via impregnação a seco. Estudaram-se as interações existentes entre o complexo e o suporte através da realização de análises de espectroscopia na região do UV-Visível e do Infravermelho e por TGA. Análises por RBS e MEV-EDX foram utilizadas para quantificar o teor de níquel sobre o suporte. Medidas de adsorção de nitrogênio com a aplicação do método BET demonstraram a modificação da área específica após a imobilização do complexo. Os testes catalíticos foram realizados em reator do tipo batelada com alimentação a pressão constante de eteno (10 bar), para avaliar a atividade (FR (h^{-1})) e a seletividade na produção de buteno-1 do sistema catalítico sintetizado, na presença do co-catalisador

AlEt_3 . Esse sistema permitiu a adição dos reagentes sob atmosfera inerte. A relação molar utilizada entre o co-catalisador (AlEt_3) e o precursor catalítico ($[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$) ou seja, (Al/Ni) foi de 15. O solvente empregado na reação foi o diclorometano. A Tabela 1 apresenta a comparação dos resultados do novo sistema sintetizado com os dos sistemas anteriormente estudados (homogêneo e suportado sobre sílica pirogênica) [5].

Tabela 1. Resultados dos testes catalíticos de dimerização de eteno empregando $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$.

Catalisador	FR (h^{-1})	% buteno-1
$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$	41	67
$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2/\text{SiO}_2\text{-Pirogênica}$	121	69
$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2/\text{SiO}_2\text{-Sol-Gel}$	143	80

* $P_{\text{eteno}} = 10 \text{ bar}$, $T = 50^\circ \text{C}$, tempo de reação = 1 hora.

Conclusões

As várias análises (adsorção de N_2 , TGA, UV-Visível e Infravermelho) evidenciaram as interações entre o complexo de níquel e o suporte comprovando a sua imobilização. O novo sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2/\text{SiO}_2\text{-Sol-Gel}$ mostrou-se ativo na reação de dimerização do eteno quando associado ao co-catalisador AlEt_3 . Os sistemas suportados, quando comparados ao sistema equivalente homogêneo são mais ativos. A comparação desse novo sistema com o sistema homogêneo equivalente e suportado sobre a sílica pirogênica, mostra que ele produz buteno-1 com maior seletividade.

Agradecimentos

- FAPERGS, CNPq, Laboratório de Reatividade e Catálise (UFRGS).

¹ Fan, L.; Krzywicki, A.; Somogyvari, A. e Ziegler T. *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33, 5287.

² Bourbigou, H. O.; Chodorge, J. A. e Travers, P. *Petrochemicals and Gas Processing*, **1999**, 9, 141.

³ Stöber, W.; Fink, A. e Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62.

⁴ Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; Seferin, M.; Souza, M. O.; Stedile, F. C.; *Journal Of Coordination Chemistry*, **1996**, 40, 311.

⁵ Rodrigues, L. R. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, **1993**.