



Przemysłowe procesy katalityczne

część II – Kataliza kompleksami metali

Oligomeryzacja i izomeryzacja olefin

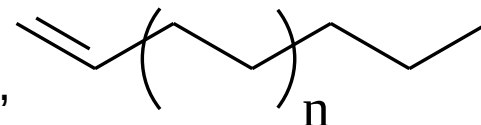
Najważniejsze procesy oligomeryzacji etenu

proces SHOP (Shell), liniowe α -olefiny C_6 - C_{20+} kat. Ni

proces Ethyl (Ethyl Corporation), głównie C_6 - C_{18} , $AlEt_3$

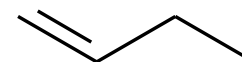
proces Gulf Oil (Chevron Phillips), liniowe α -olefiny C_4 - C_{30} , $AlEt_3$

proces α -SABLIN (Sabic/Linde), liniowe α -olefiny C_4 - C_{10} , kat. Zr



selektywna dimeryzacja do 1-butenu:

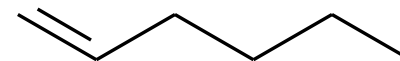
IFP/Sabic, proces Alphabutol, kat. $Ti(O-nBu)_4/AlEt_3$



trimeryzacja do 1-heksenu:

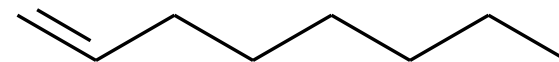
Chevron Phillips, kat. Cr,

IFP/Axens, proces Alpha-Hexol, kat. Cr

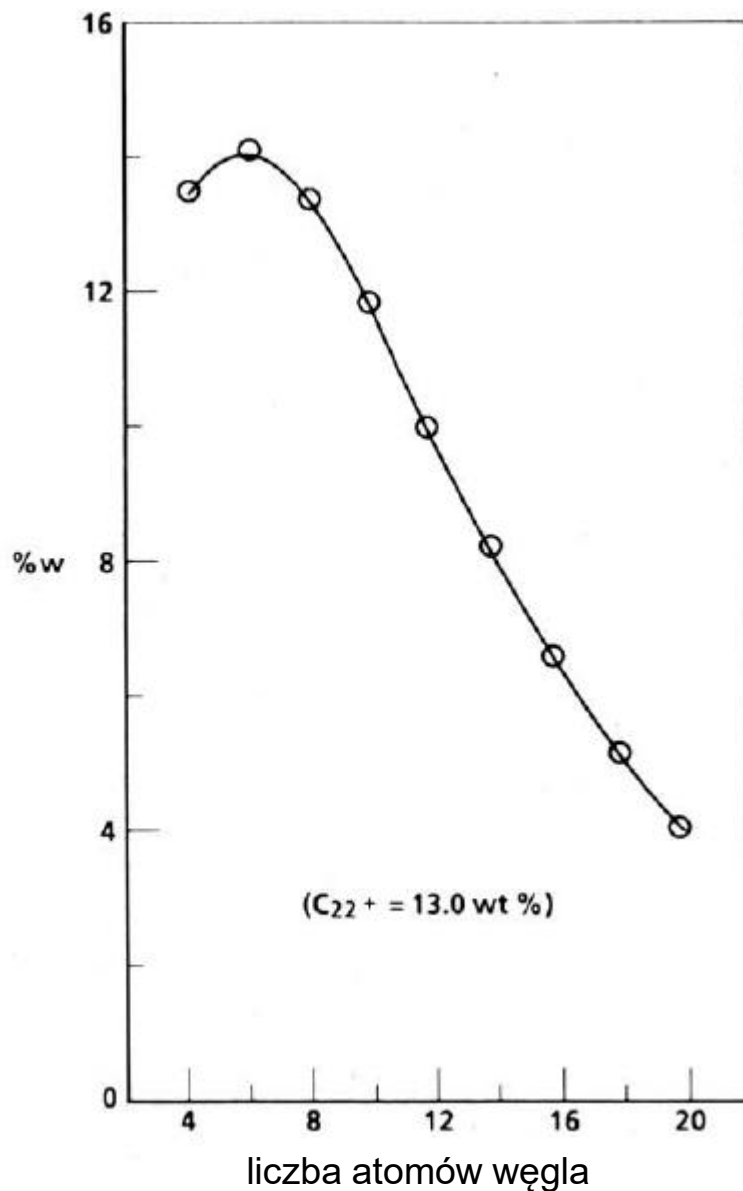


tetrameryzacja do 1-oktenu:

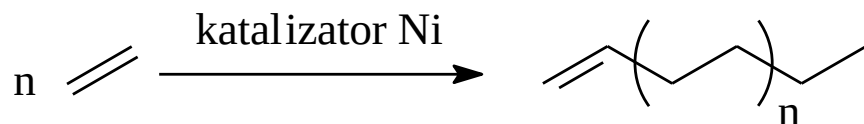
Sasol Technology, kat. Cr



**Skład % (masowe) α -olefin
powstających w wyniku
oligomeryzacji etenu
(katalizator Ni);
udział liniowych α -olefin
wynosi ok. 90-98%**



Proces SHOP (Shell Higher Olefin Process)

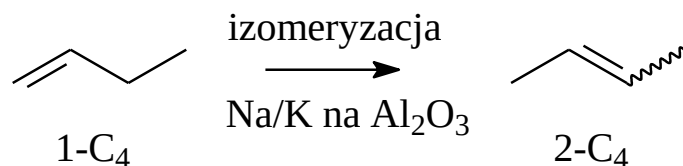


$n = \text{od } 0 \text{ do } 36$

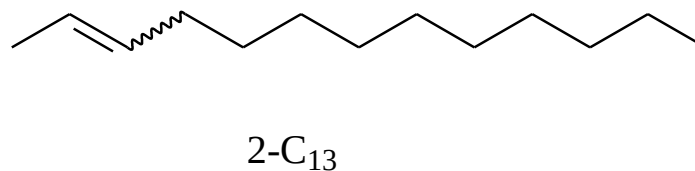
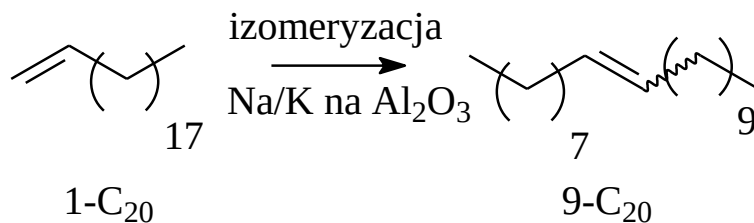
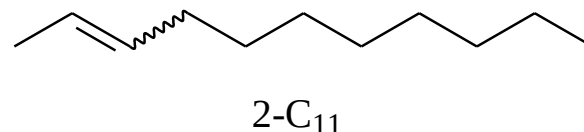
$\text{C}_4 - \text{C}_6$: ok. 40%

$\text{C}_8 - \text{C}_{16}$: ok. 40% *bezpośrednio do sprzedaży*

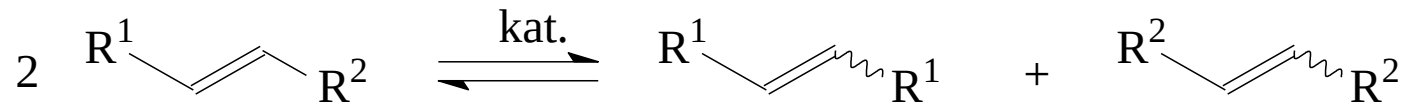
C_{18} i wyższe: ok. 20%



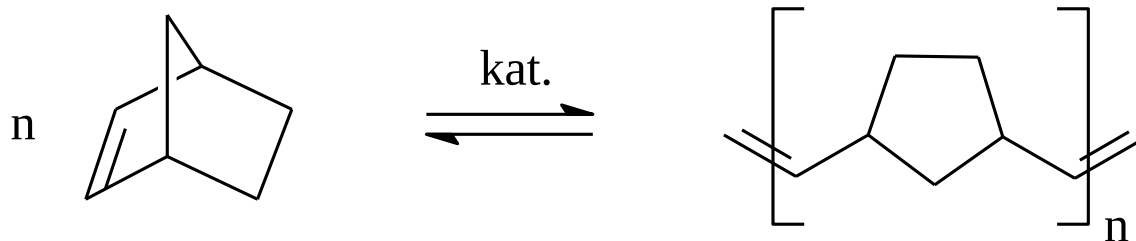
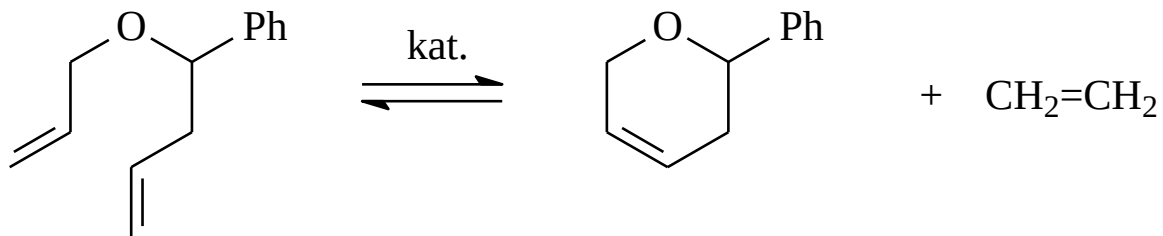
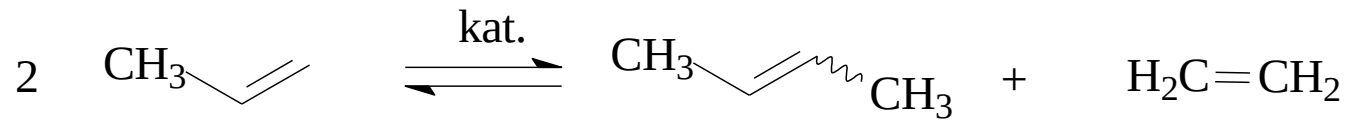
metateza
olefin
 $\xrightarrow{\text{Mo/SiO}_2}$



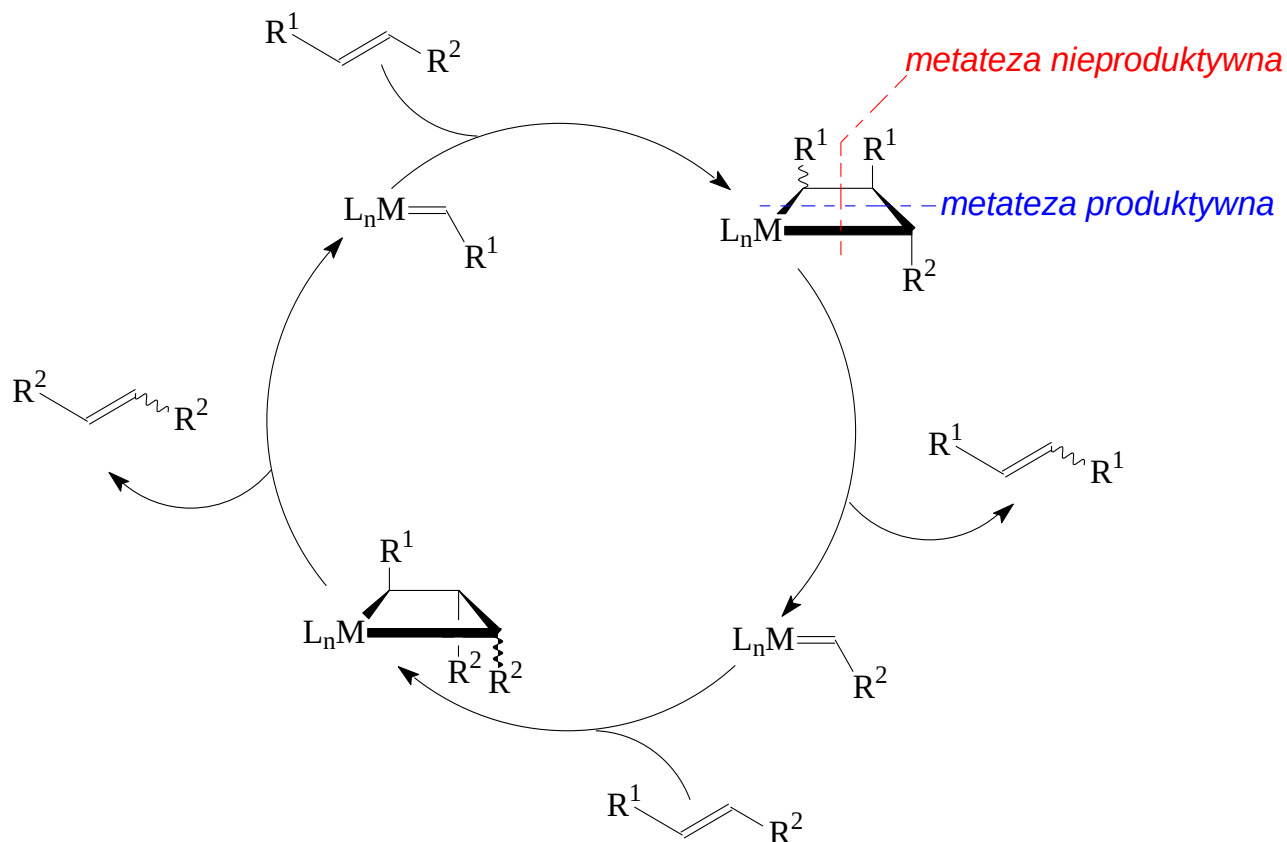
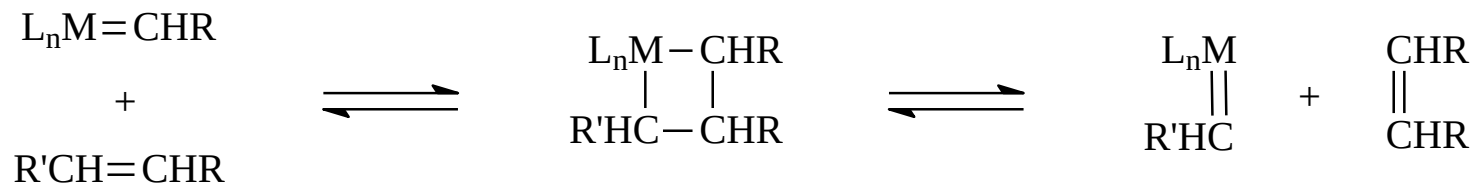
Metateza olefin



przykłady

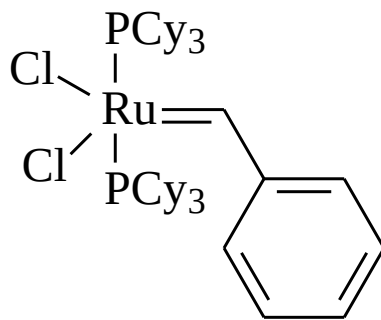
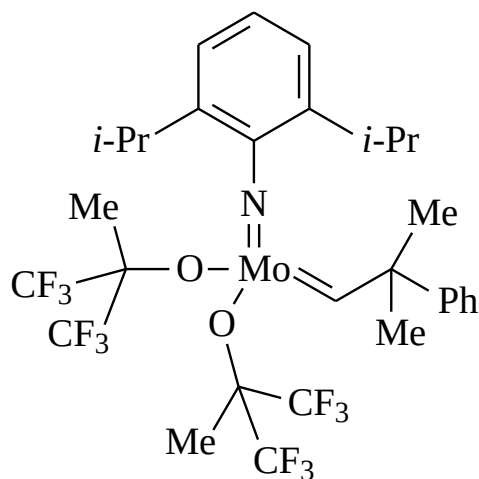
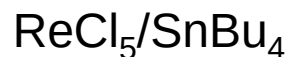


Metateza olefin: mechanizm



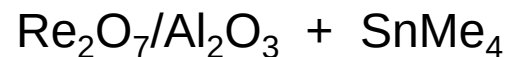
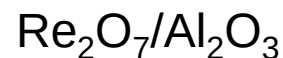
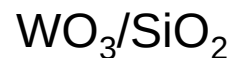
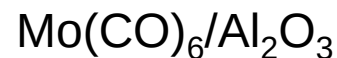
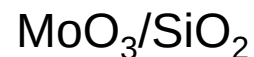
Metateza olefin: typowe katalizatory

homogeniczne



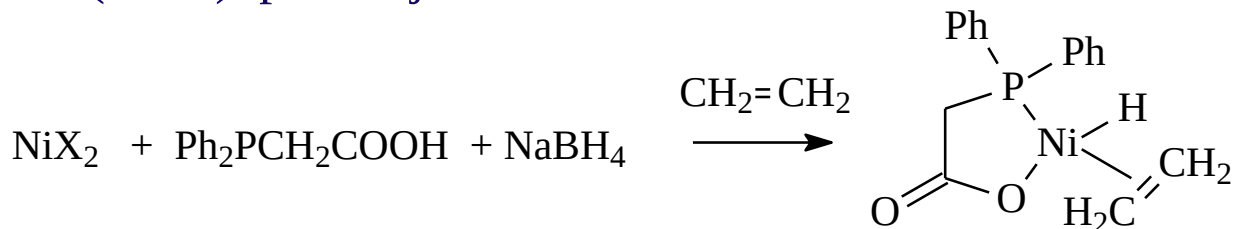
(Cy = cykloheksyl)

heterogeniczne

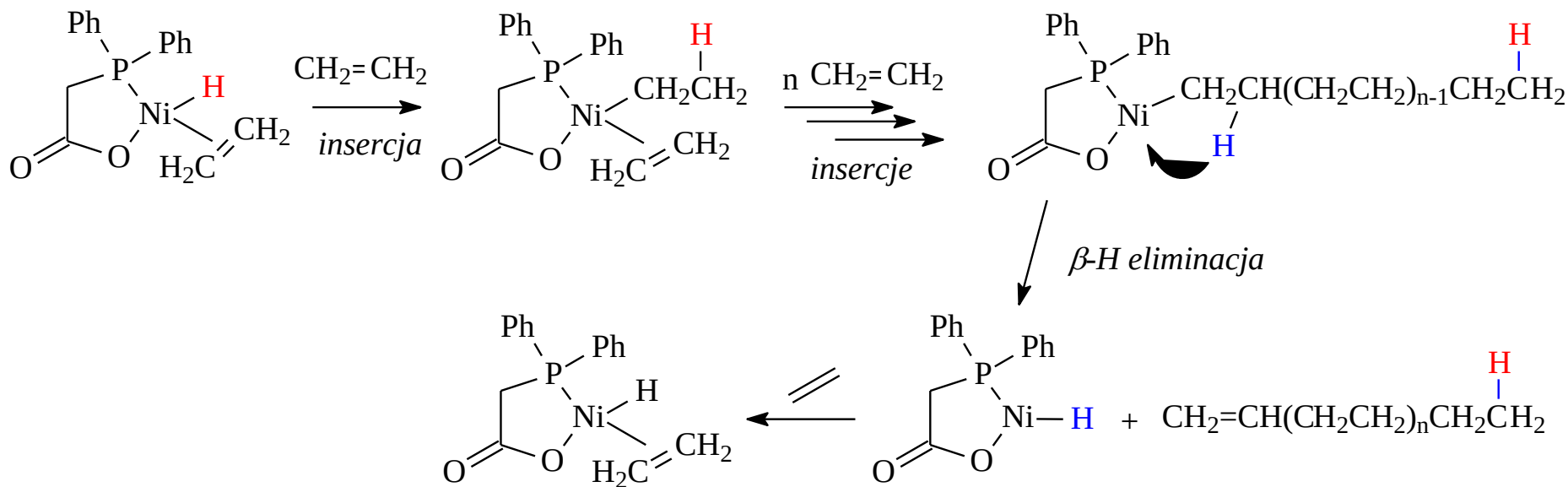


Mechanizm oligomeryzacji etenu w procesie SHOP

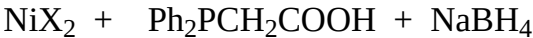
katalizator (Ni-H) powstaje *in situ*:



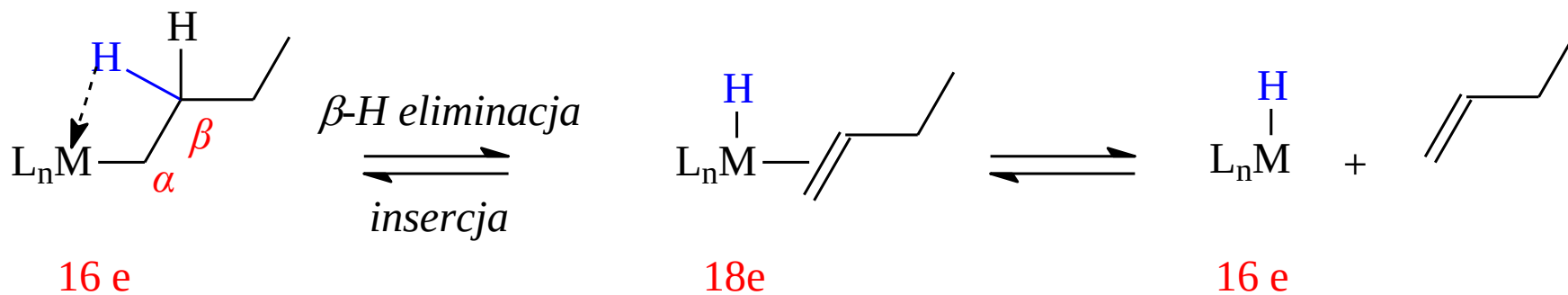
wzrost łańcucha oligomeru:



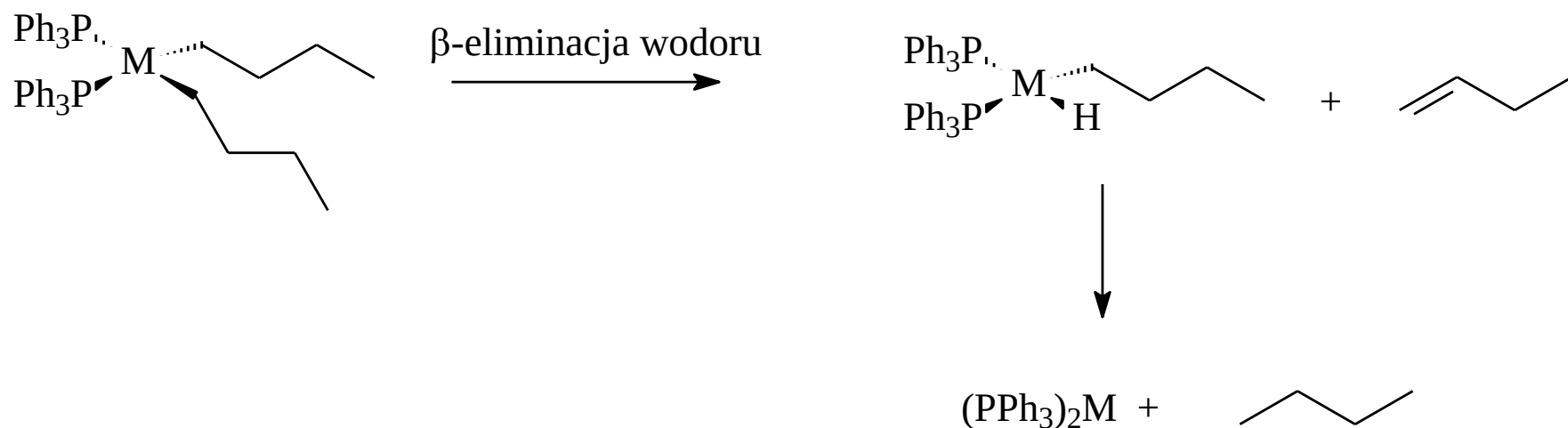
cykl katalityczny



β -eliminacja wodoru (1,2-eliminacja)



przykład



Proces SHOP: warunki oligomeryzacji etenu

homogeniczny katalizator Ni powstający *in situ* z soli niklu(II),

prekursora liganda P-O i NaBH_4

polarny rozpuszczalnik (1,4-butandiol)

temperatura 90 – 100 °C

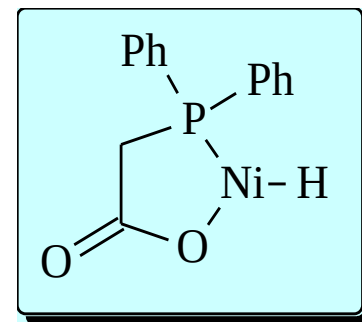
ciśnienie 7 – 14 MPa

produkty nie mieszają się z rozpuszczalnikiem, dlatego roztwór

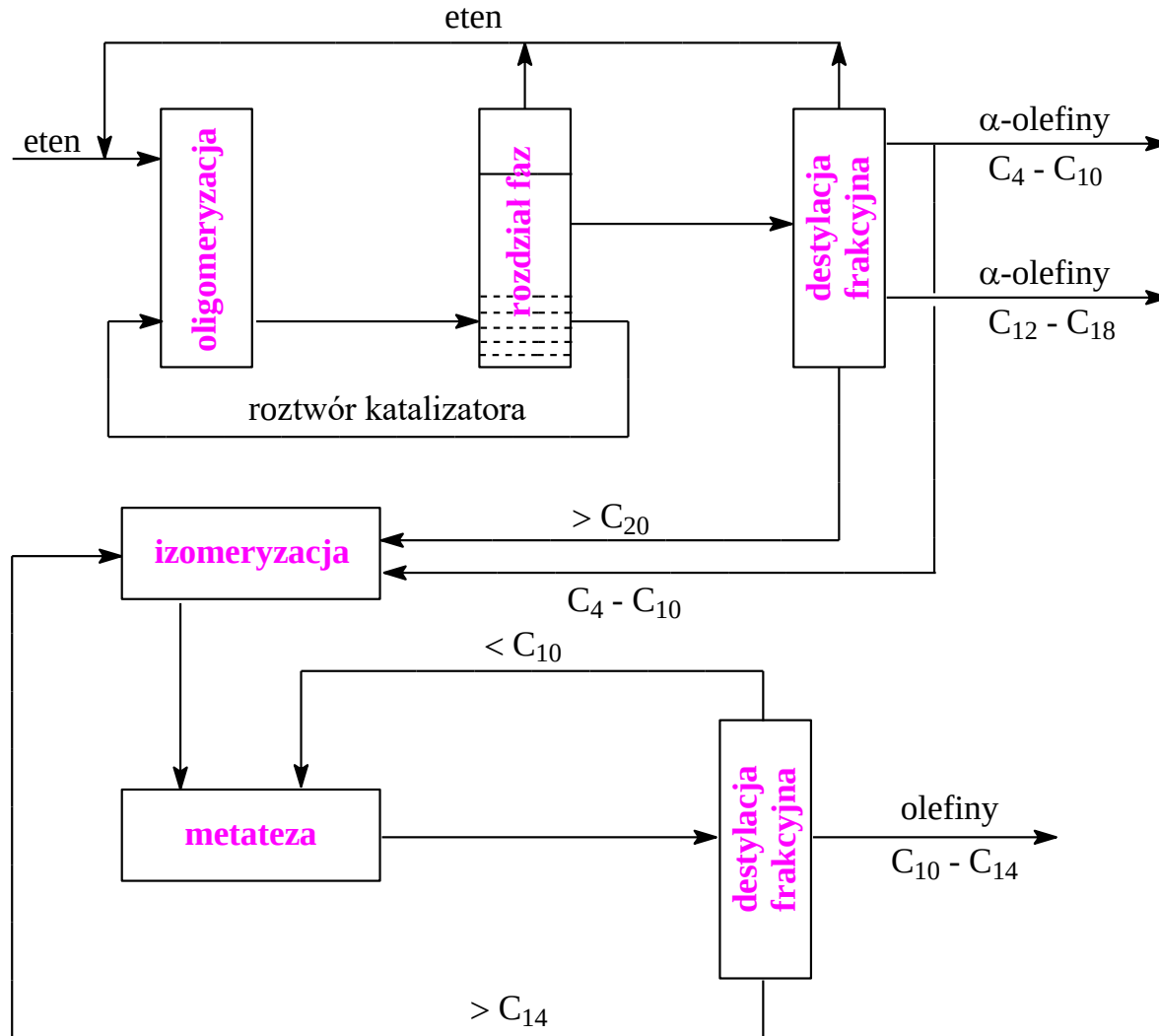
katalizatora jest oddzielany od produktów i zawracany do reaktora

katalizator jest częściowo/okresowo uzupełniany lub regenerowany

powstają olefiny C_4 do C_{30+} , 99% liniowe, 96-98% terminalne

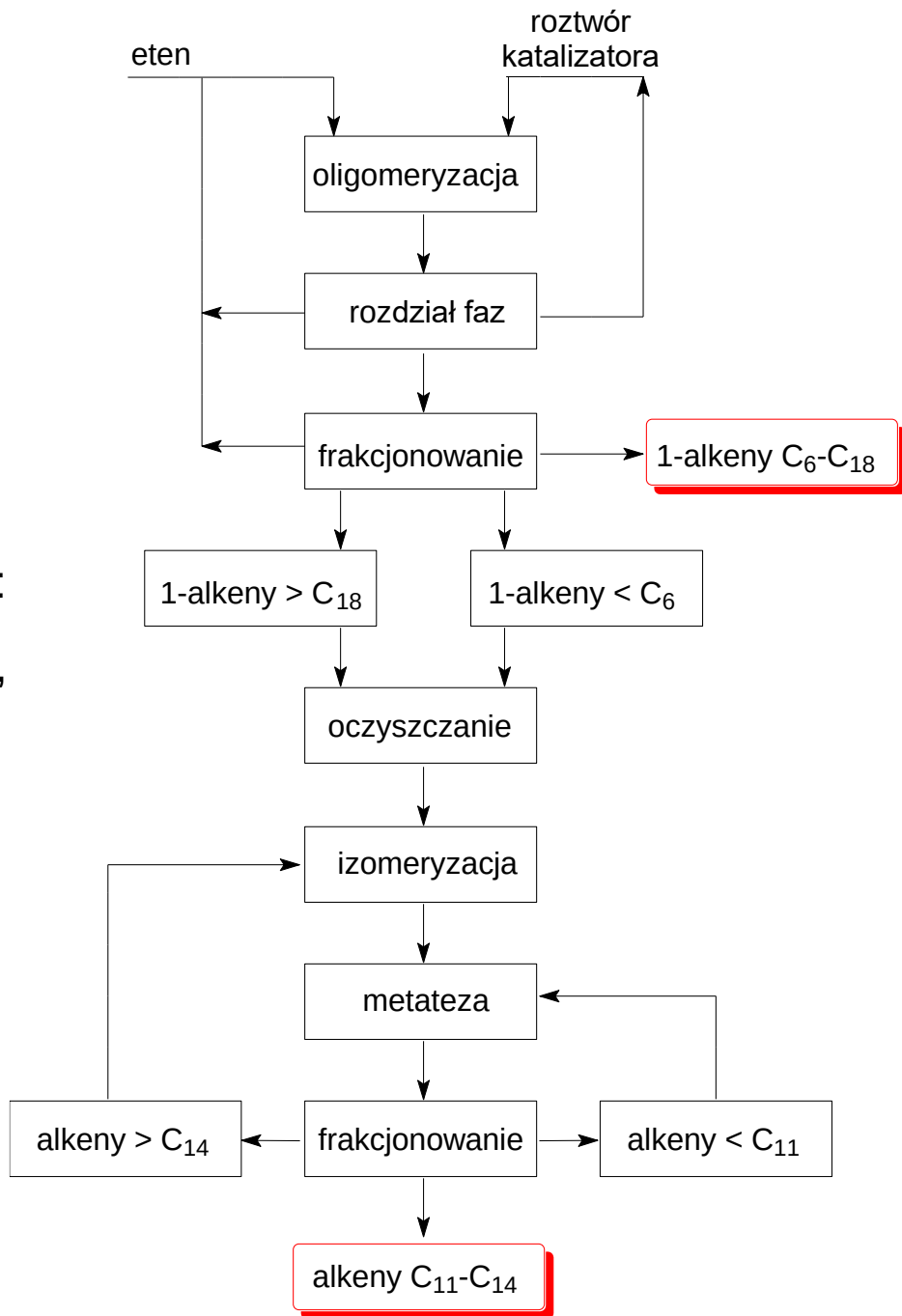


Schemat ideowy procesu SHOP



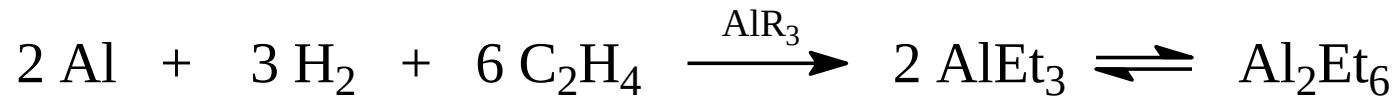
Schemat ideowy procesu SHOP

skala produkcji: ponad milion ton rocznie (2018), pięć instalacji: cztery w Geismar, Luizjana, USA, jedna w Stanlow, W. Brytania

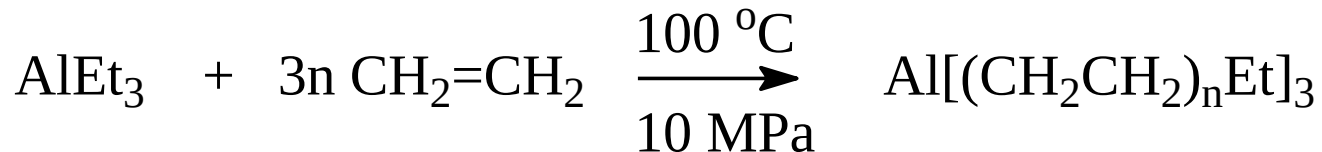


Oligomeryzacja etenu w obecności alkilowych związków glinu

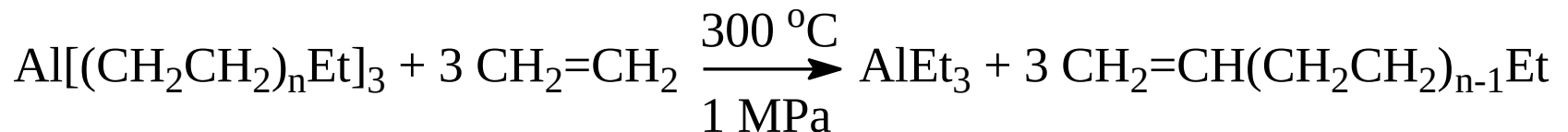
przemysłowa synteza trietyloglinu



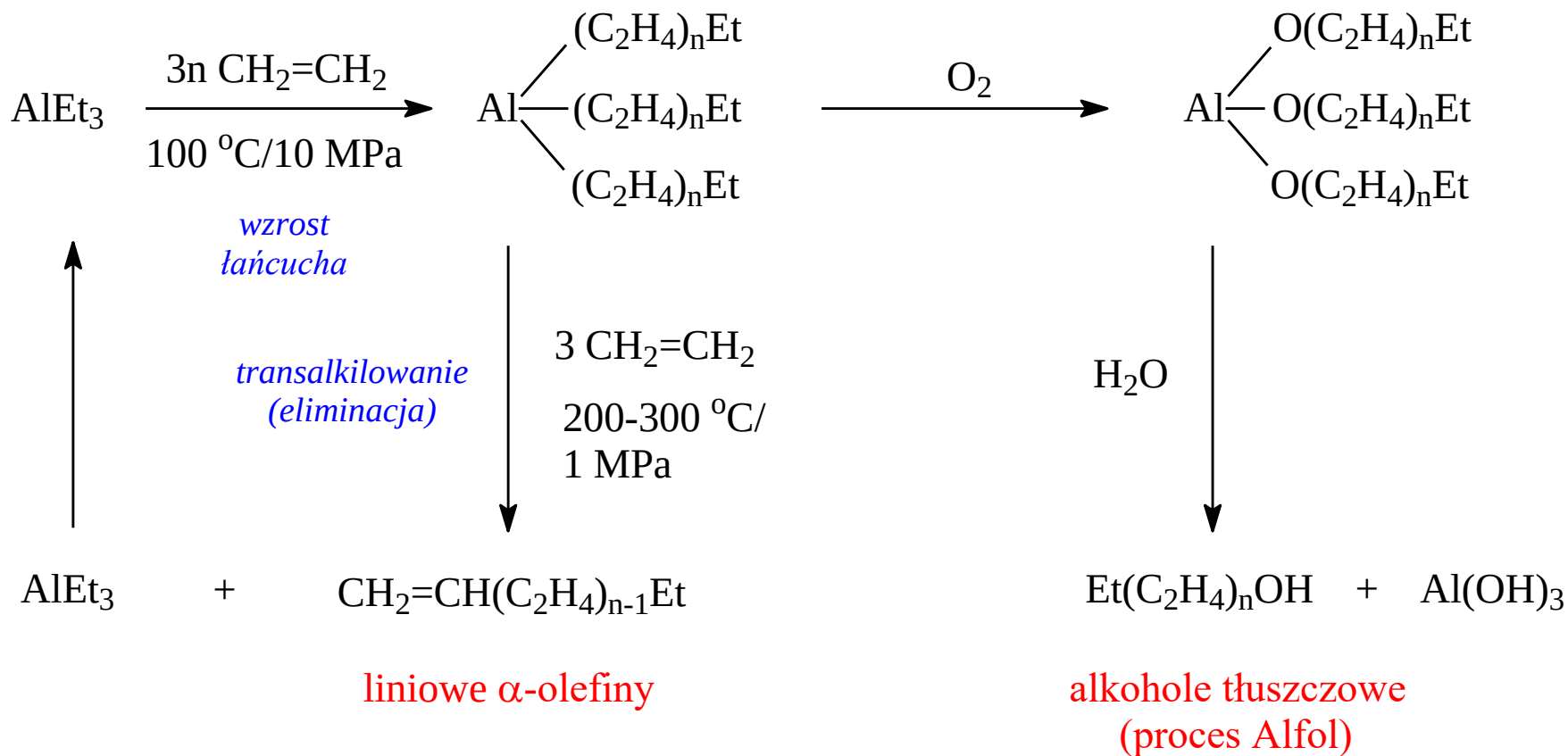
wzrost łańcucha



eliminacja olefin (transalkilowanie)



Oligomeryzacja etenu z zastosowaniem związków glinu (procesy *Gulf Oil*, *Ethyl*)



Proces Gulf Oil

jednoetapowy proces katalityczny: wzrost łańcucha i eliminacja olefin zachodzą równocześnie w jednym reaktorze, powstają olefiny o statystycznej dystrybucji długości łańcucha w zakresie od C_6 do C_{18}

stosuje się ok. 0.4% wagowych $AlEt_3$ w stosunku do przereagowanego etenu (stopień przemiany etenu 40-80%)

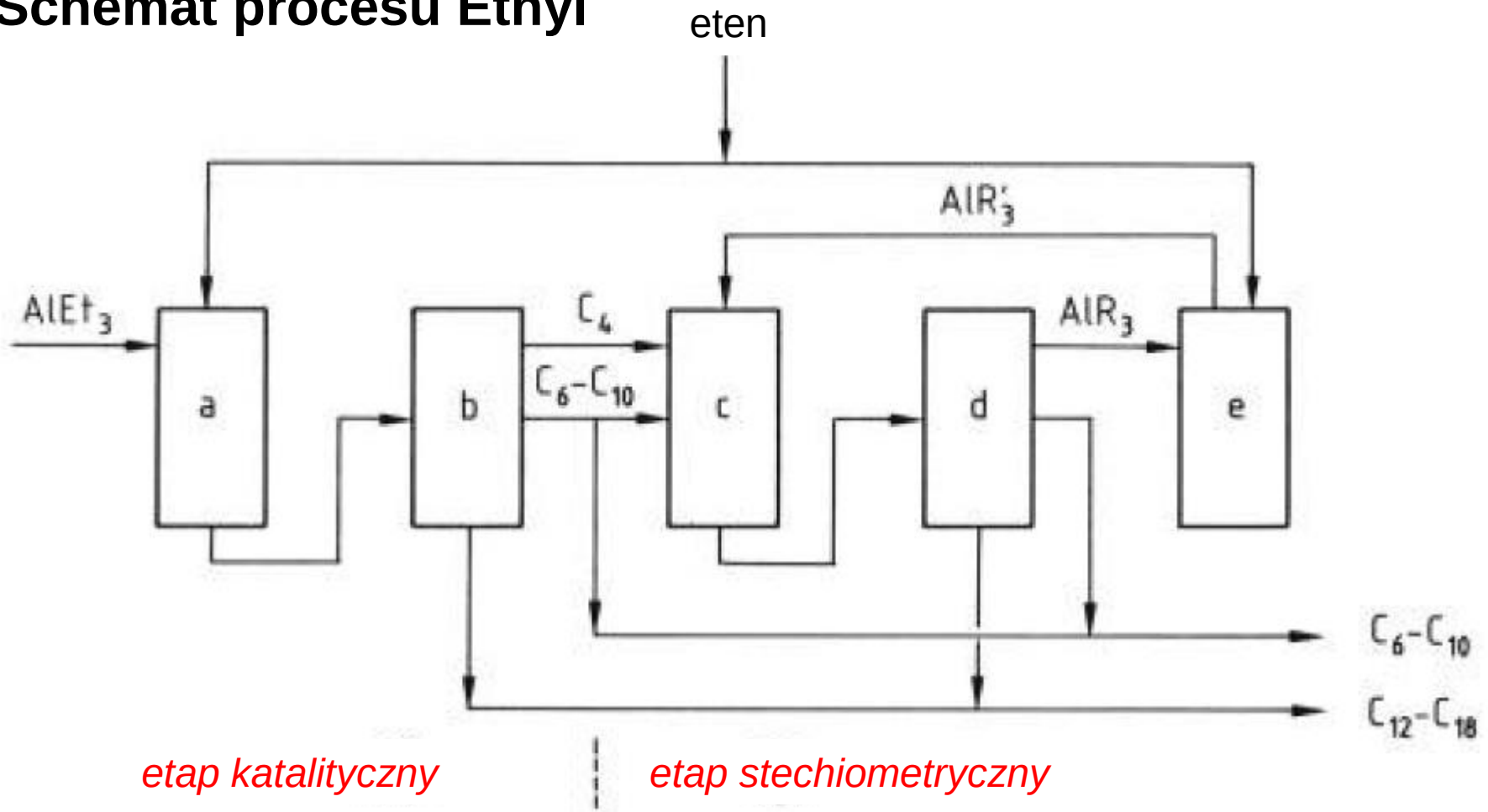
warunki: reakcja w roztworze (heptan), 200 °C, 25 MPa

po reakcji katalizator jest rozkładany przez hydrolizę

selektywność: 91-97% α -olefin, 2-8% rozgałęzionych olefin, 1.4% parafin

skala produkcji: 250 000 ton/rok

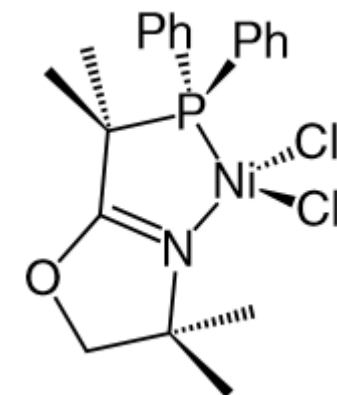
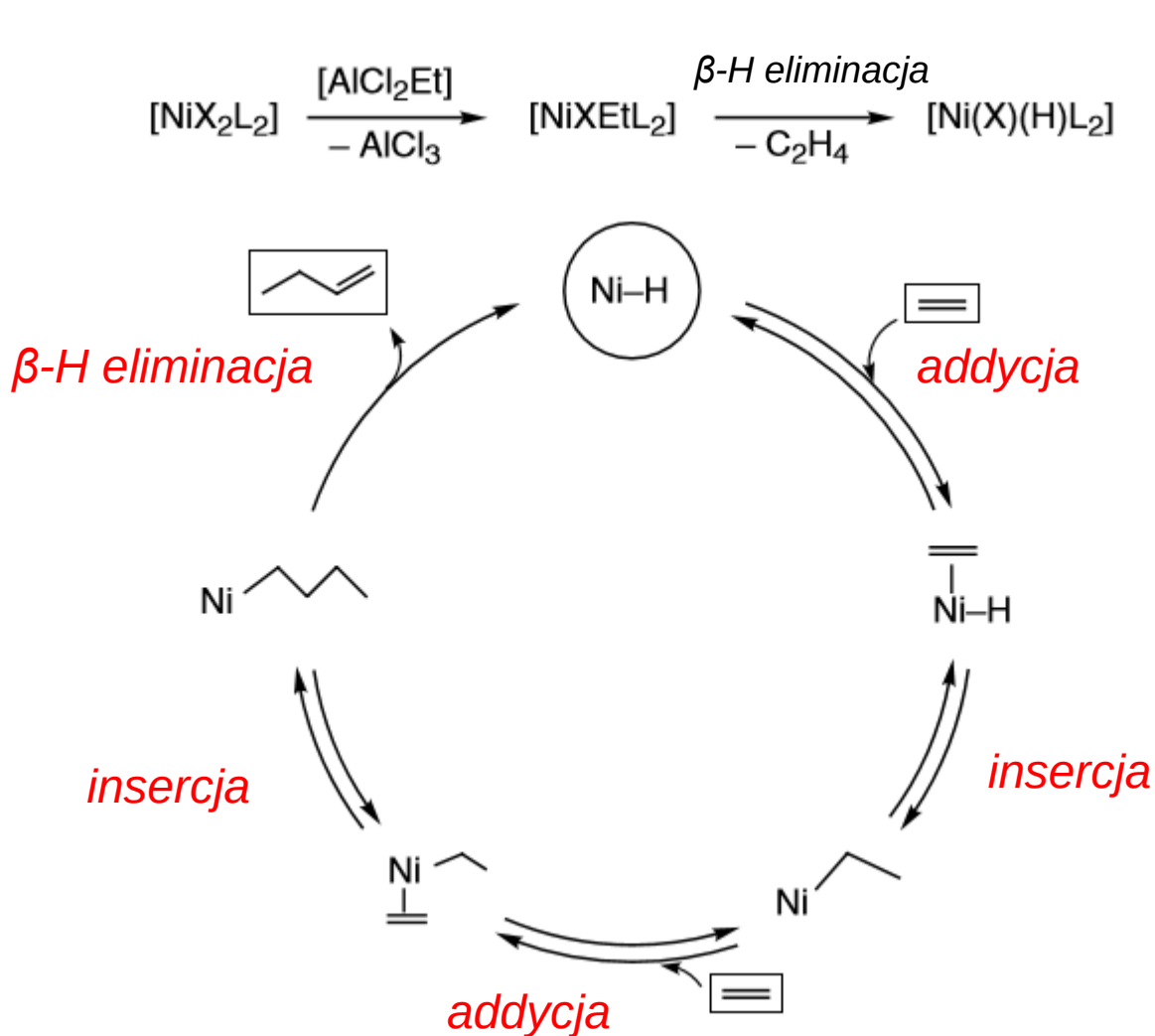
Schemat procesu Ethyl



- a reaktor katalityczny
- b pierwsza destylacja
- c reaktor transalkilowania
- d druga destylacja
- e reaktor stechiometryczny

63-98% α -olefin
stopień przemiany etenu do 95%
2-29% rozgałęzionych i wewnętrznych olefin
650 000 ton/rok

Mechanizm dimeryzacji etenu dla katalizatora niklowego (procesy Dimersol i Phillips)

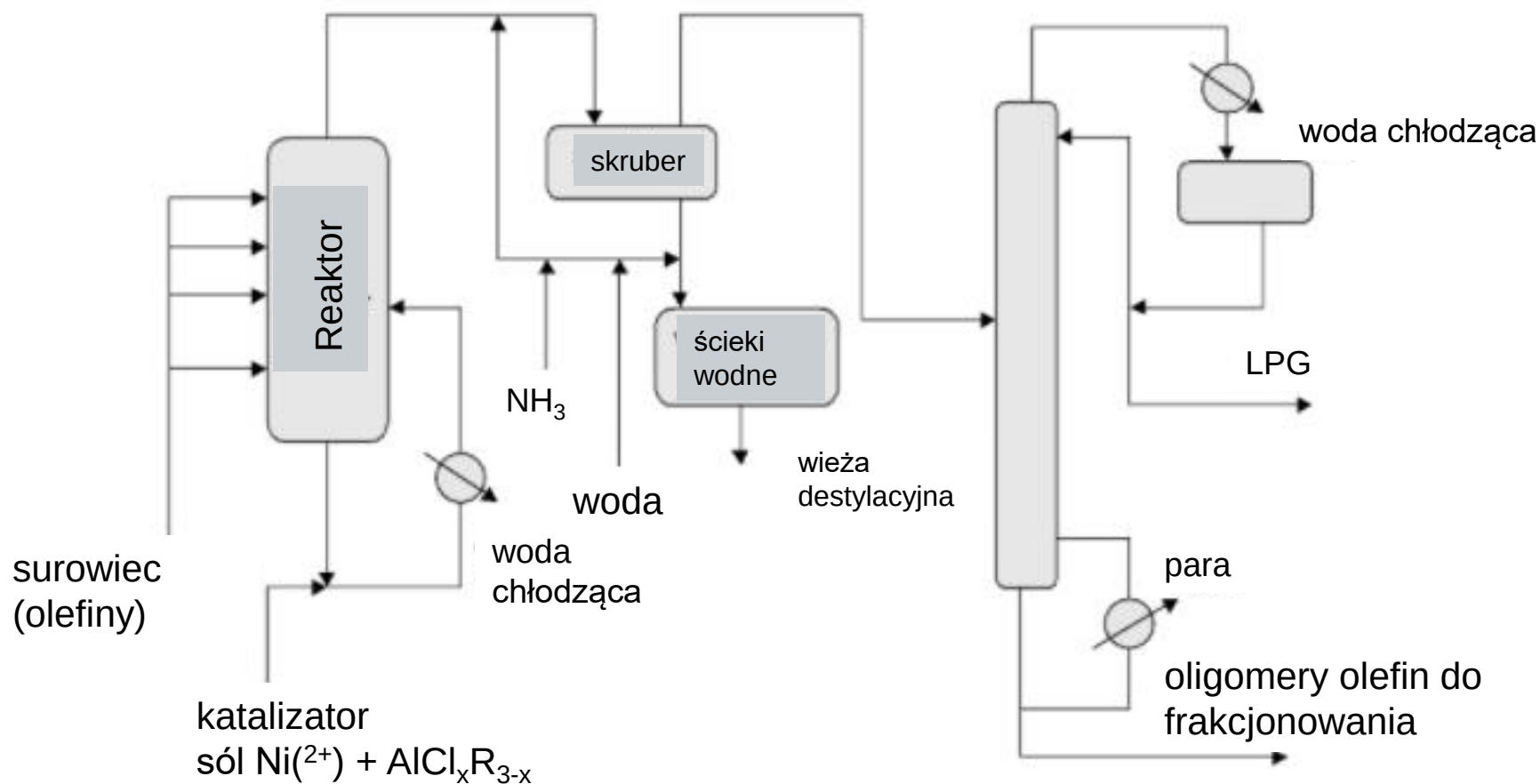


TOF 45900 h⁻¹

[NiCl₂(PCy₃)₂]
TOF 27200 h⁻¹

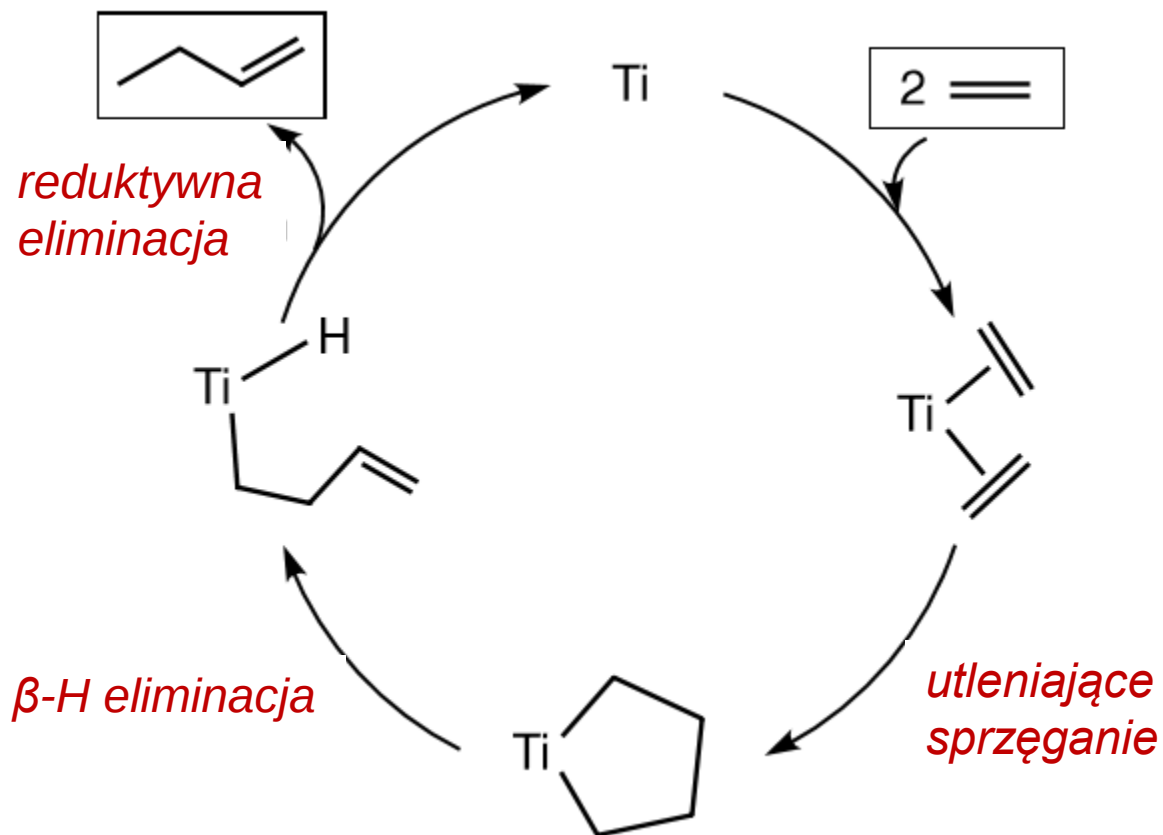
powstaje mieszanina 1-butenu i 2-butenu na skutek migracji C=C katalizowanej przez wodorki niklu

Uproszczony schemat procesu DIMERSOL



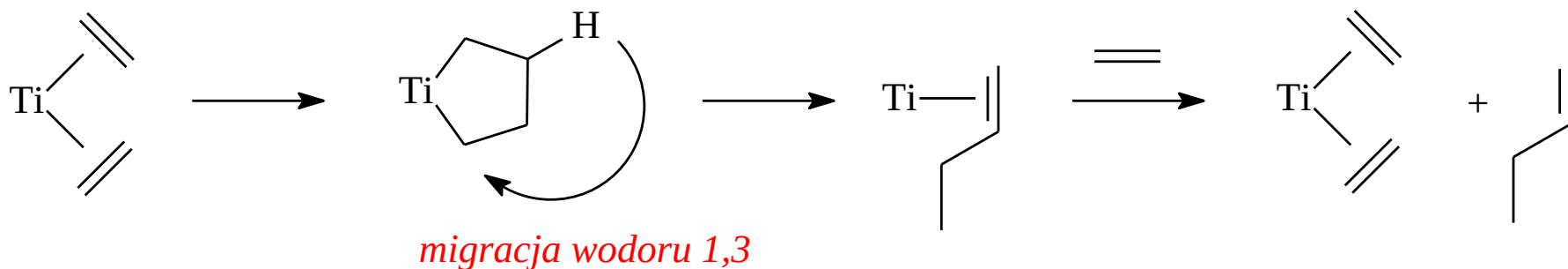
warunki reakcji: 50 °C, faza ciekła bez rozpuszczalnika

Mechanizm dimeryzacji etenu dla katalizatora $\text{Ti}(\text{O-nBu}_4)/\text{AlEt}_3$ (proces AlphaButol)

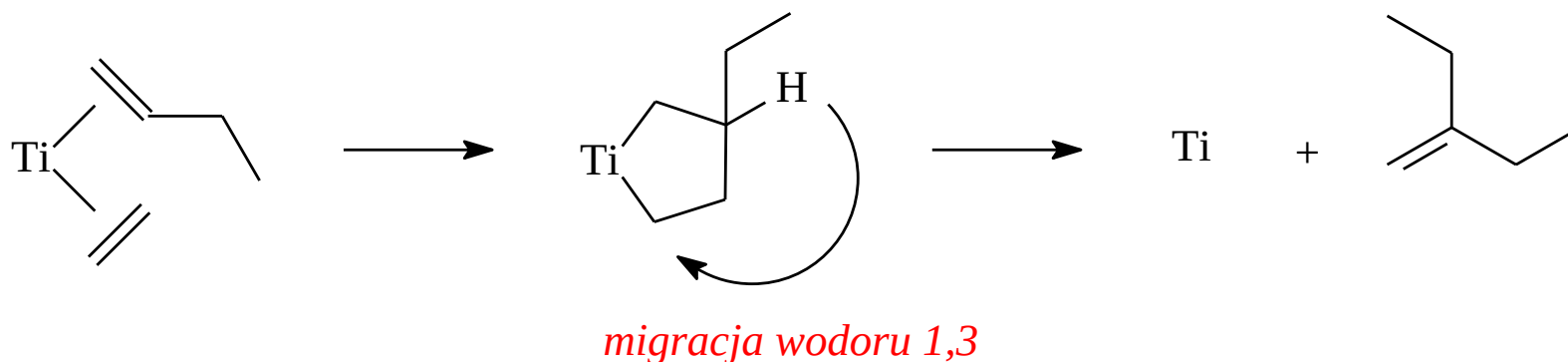


alternatywny mechanizm polega na koordynacji/insercji etenu i szybkiej β -eliminacji wodoru

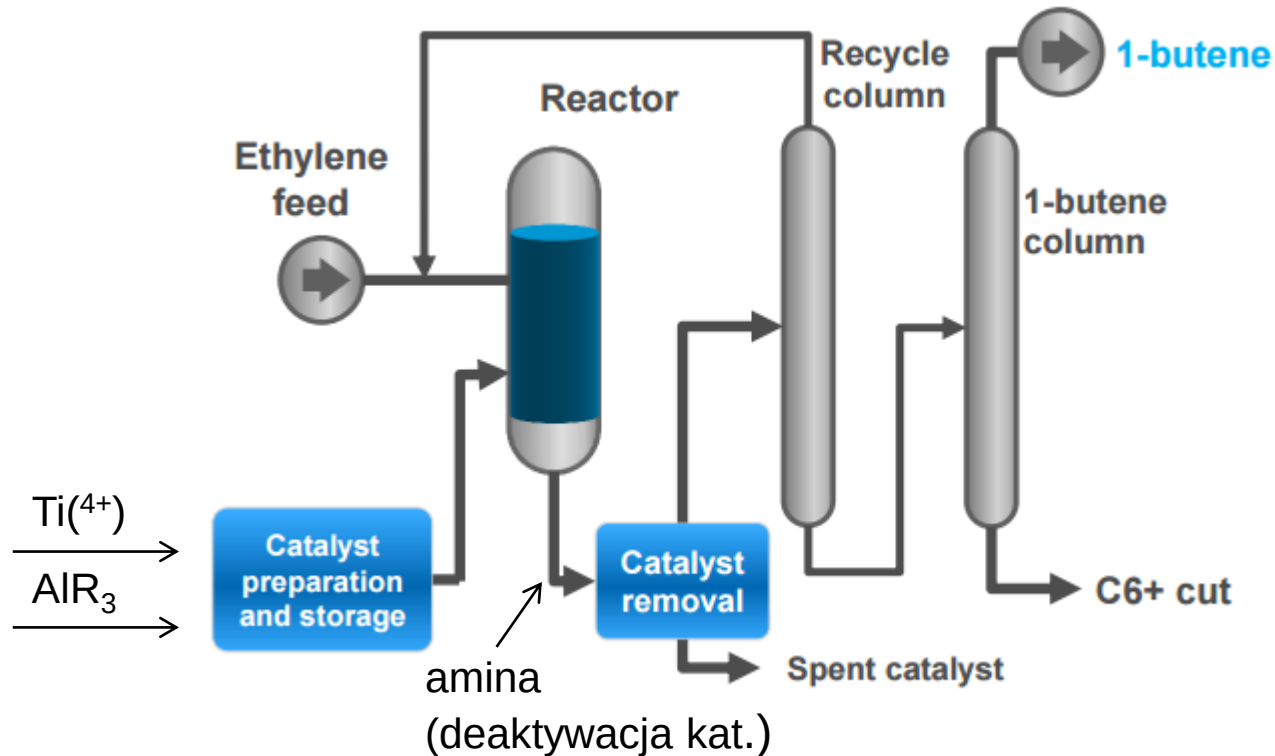
Mechanizm dimeryzacji etenu dla katalizatora $\text{Ti}(\text{O-nBu}_4)/\text{AlEt}_3$ (wersja bez wodorku tytanu)



reakcja następcza

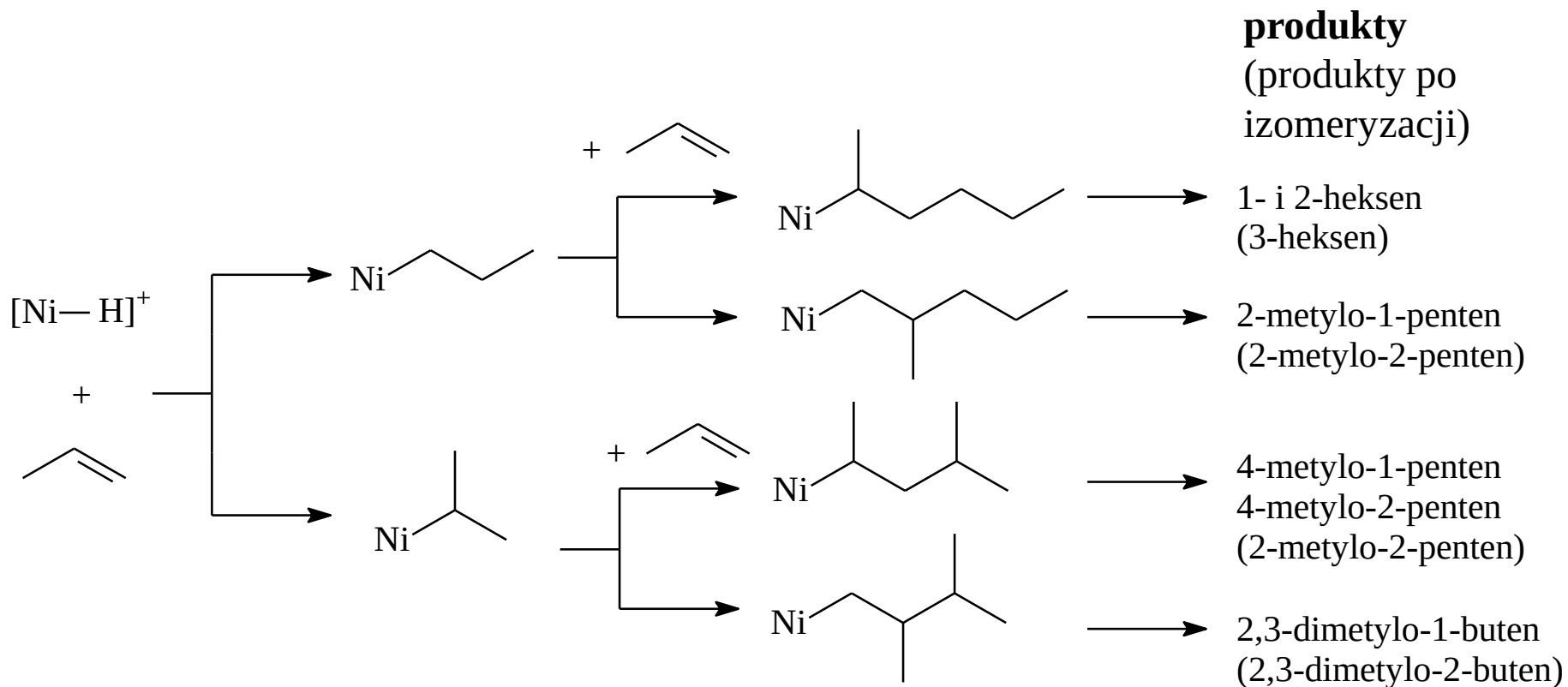


Uproszczony schemat procesu Alphabutol (według materiałów firmy Axens)

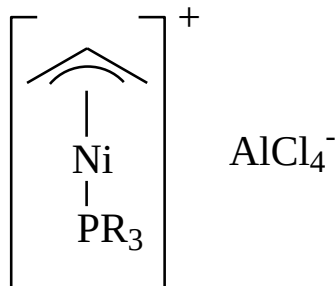


reakcja w fazie ciekłej bez rozpuszczalnika
temperatura 50-55°C, ciśnienie 22-27 atm
konwersja 80-85%
selektywność 93%
czystość 99.90%

Dimeryzacja propenu katalizowana przez kompleksy Ni



katalizator



Dimeryzacja propenu katalizowana przez kompleksy Ni

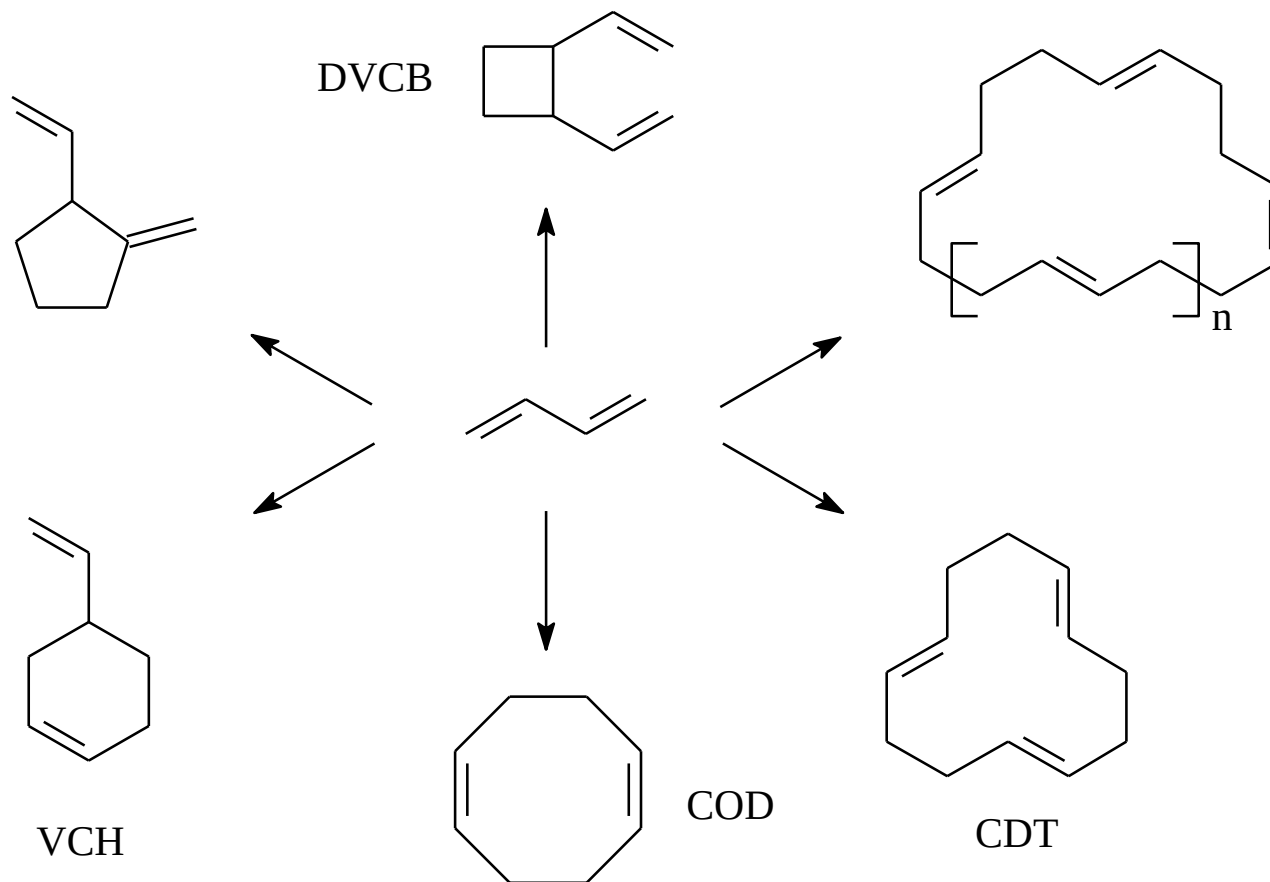
nieselektywne

proces Dimersol (IFP) prowadzony dla propenu, butenu i etenu
katalizator powstaje in situ z organicznej soli niklu(II) i $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$
warunki: 50 °C, bez rozpuszczalnika, faza ciekła, katalizator jest
deaktywowany przez dodanie NH_3
selektywność tworzenia dimerów: 85%

regioselektywne

dla propenu powstają 2,3-dimetylobuteny (Sumitomo, BP Chemicals)
jako ligand jest stosowany PCy_3
selektywność do 85%, zachodzi izomeryzacja do 2,3-dimetylo-2-
butenu
warunki: reakcja w toluenie, 20-50 °C

Katalityczna cyklooligomeryzacja butadienu



Wpływ ligandów na selektywność cyklooligomeryzacji butadienu dla katalizatorów Ni

Ligand	VCH	COD	CDT	> C ₁₂	TON
PCy ₃	40	41	14	5	35
PPh ₃	27	64	6	3	180
(PhO) ₃ P	7	81	9	2	100
(<i>o</i> -PhC ₆ H ₄ O) ₃ P	3	96	0.2	0.2	780

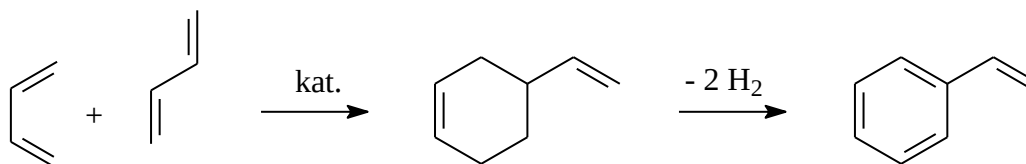
zastosowania przemysłowe:

synteza COD (katalizator Ni)

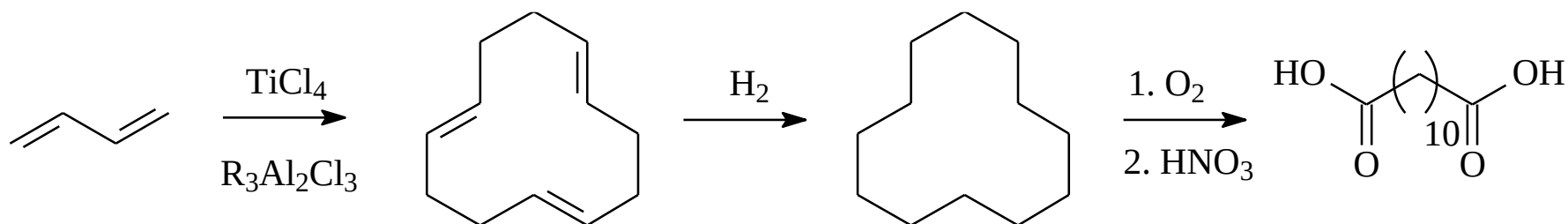
synteza *trans*-1,4-heksadienu (ko-dimeryzacja z etenem, katalizator Ni)

synteza CDT (katalizator Ti)

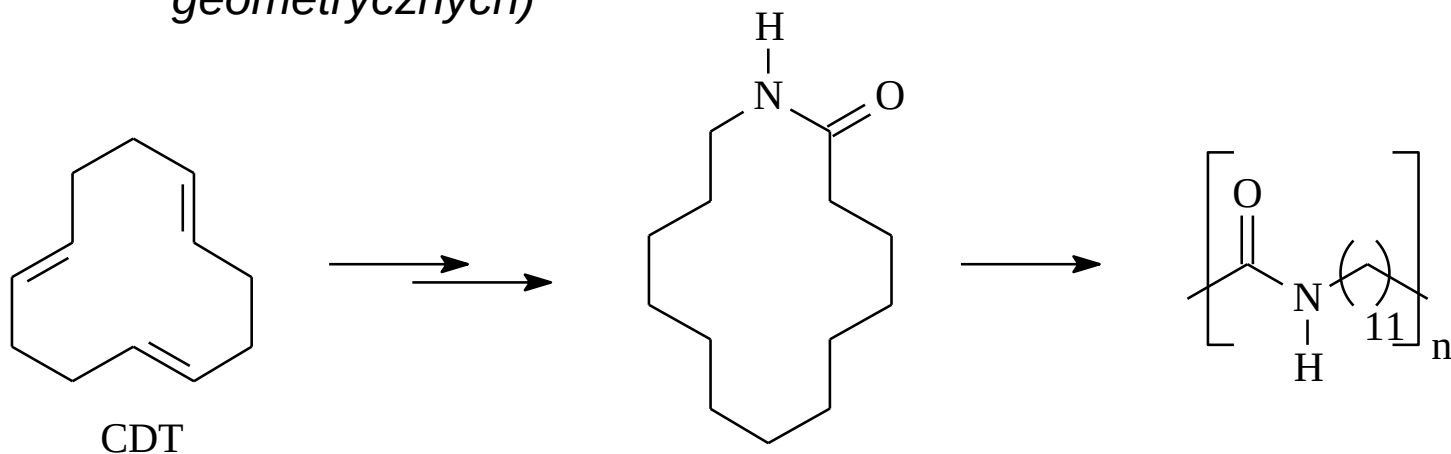
synteza styrenu



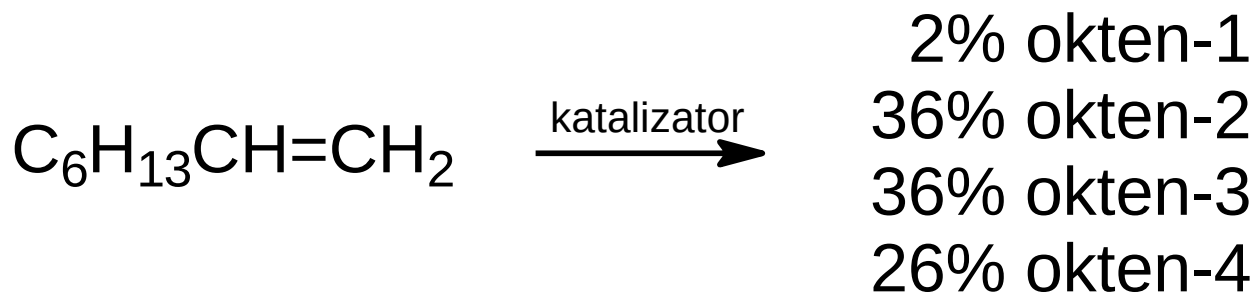
Trimeryzacja butadienu (katalizator tytanowy)



(mieszanina izomerów geometrycznych)



Izomeryzacja olefin (migracja wiązania C=C)



katalizatory:

Na/Al₂O₃ - heterogeniczny

TiCl₄ albo Ti(OR)₄/LiAlH₄ albo R₂AlH - homogeniczny

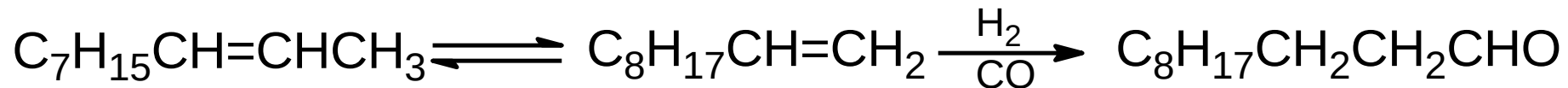
wodorki metali przejściowych

mocne kwasy (tworzenie karbokationów)

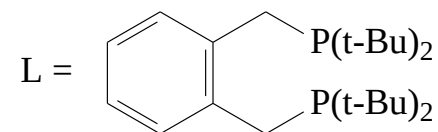
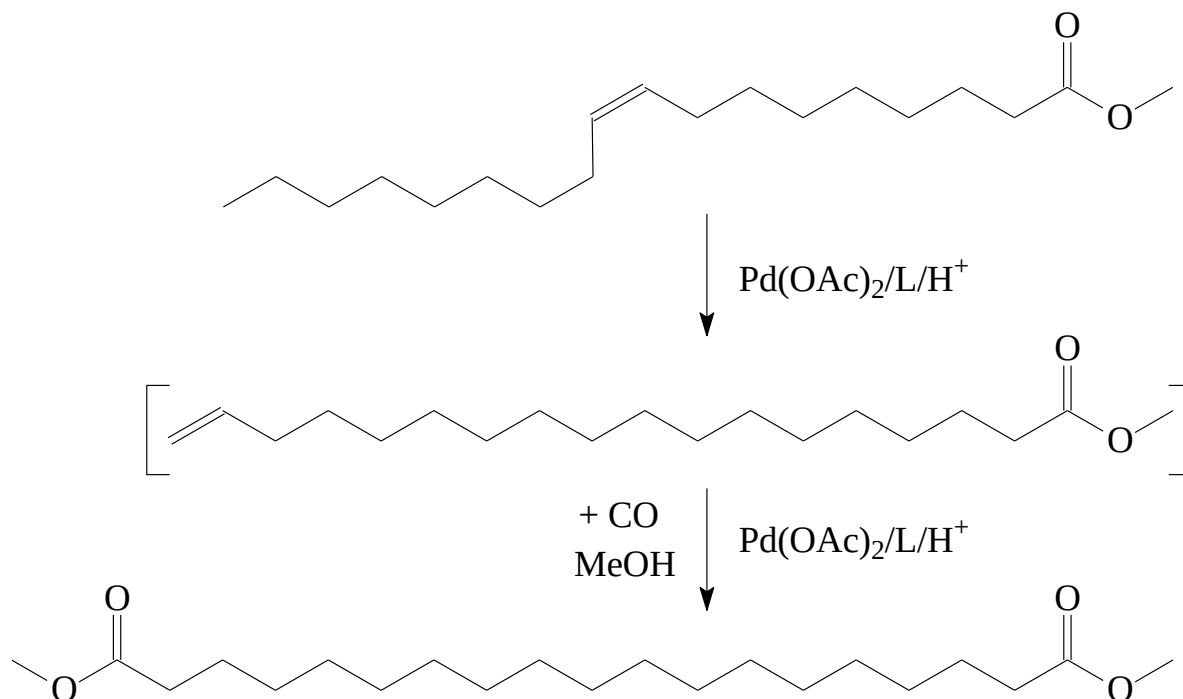
mocne zasady (mechanizm karboanionów)

Izomeryzacja olefin - przykłady

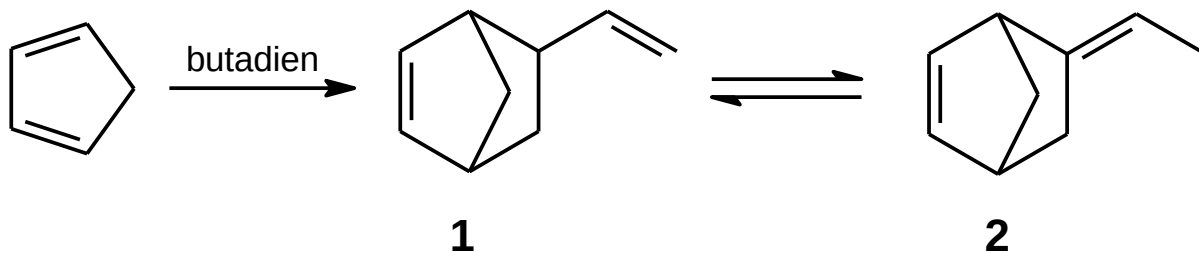
hydroformylowanie wewnętrznych olefin



metoksykarbonylowanie oleinianiu metylu



Izomeryzacja olefin - przykłady



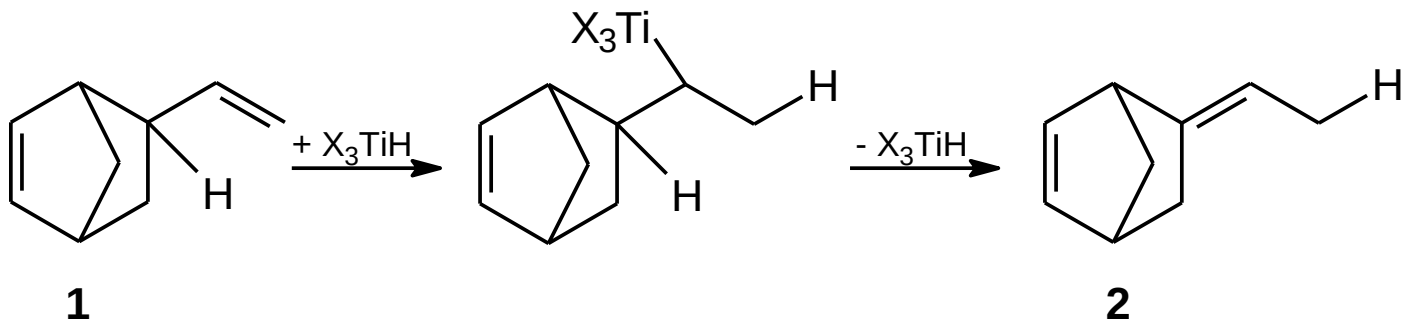
przykładowe katalizatory:

$\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - heterogeniczny

TiCl_4 albo $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{LiAlH}_4$ albo R_2AlH - homogeniczny

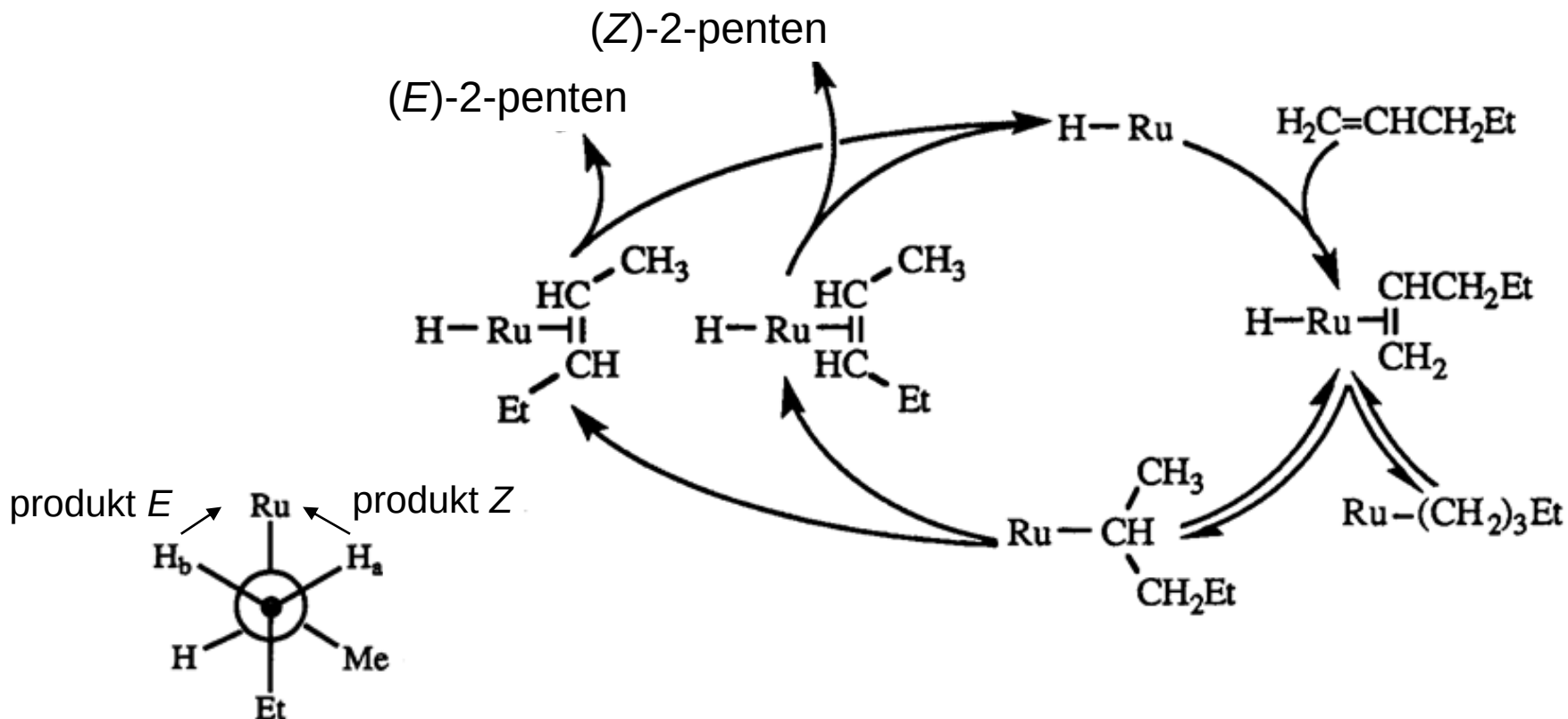
etylidenonorbonen (**2**) jest komonomerem stosowanym w syntezie elastomerów etylenowo-propylenowych

Mechanizm reakcji:



Mechanizm izomeryzacji olefin

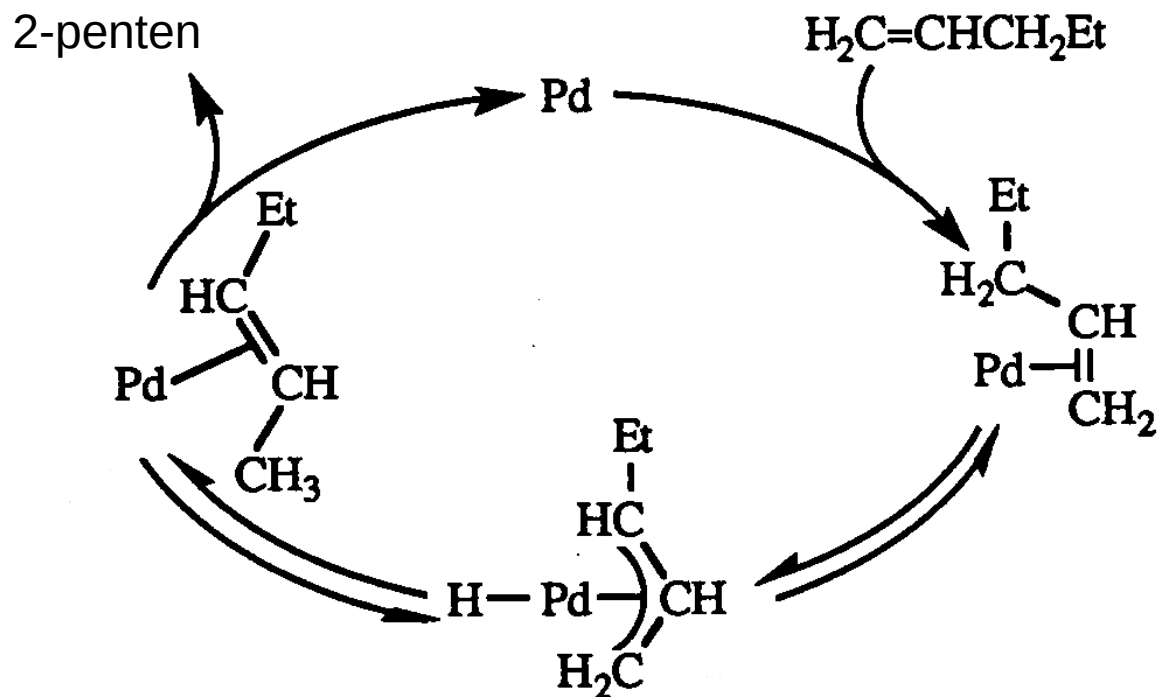
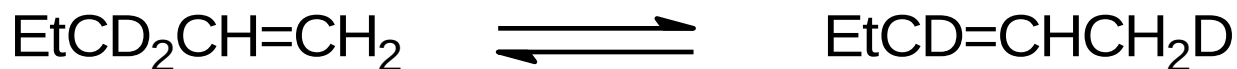
Addycja-eliminacja wodoru (β -eliminacja wodoru)



cykl katalityczny izomeryzacji 1-pentenu do 2-pentenu; katalizator $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$
ligandy fosfinowe i chlorkowe pominięto dla przejrzystości rysunku

Mechanizm izomeryzacji olefin

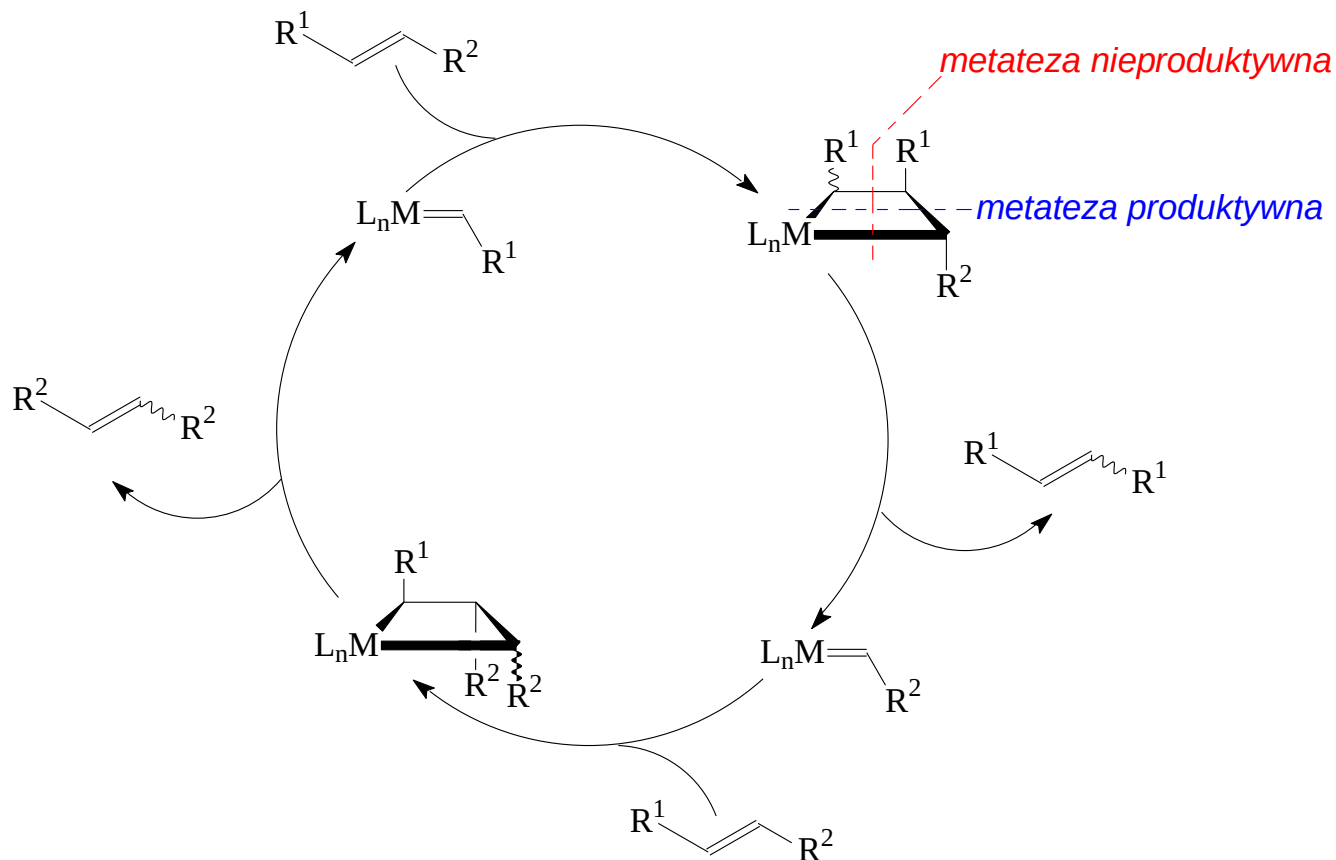
Przeniesienie wodoru-1,3 (tworzenie kompleksów π – allilowych)



cykl katalityczny izomeryzacji 1-pentenu do 2-pentenu dla katalizatora PdCl_2
ligandy chlorkowe pominięto dla przejrzystości rysunku

Mechanizm izomeryzacji olefin

izomeryzacja *cis/trans* (*Z/E*) w przypadku metatezy olefin: zwykle w przewodzie powstają bardziej trwałe olefny *E*



Mechanizm izomeryzacji olefin

tworzenie kompleksu karbenowego (migracja wodoru 1,2)

