

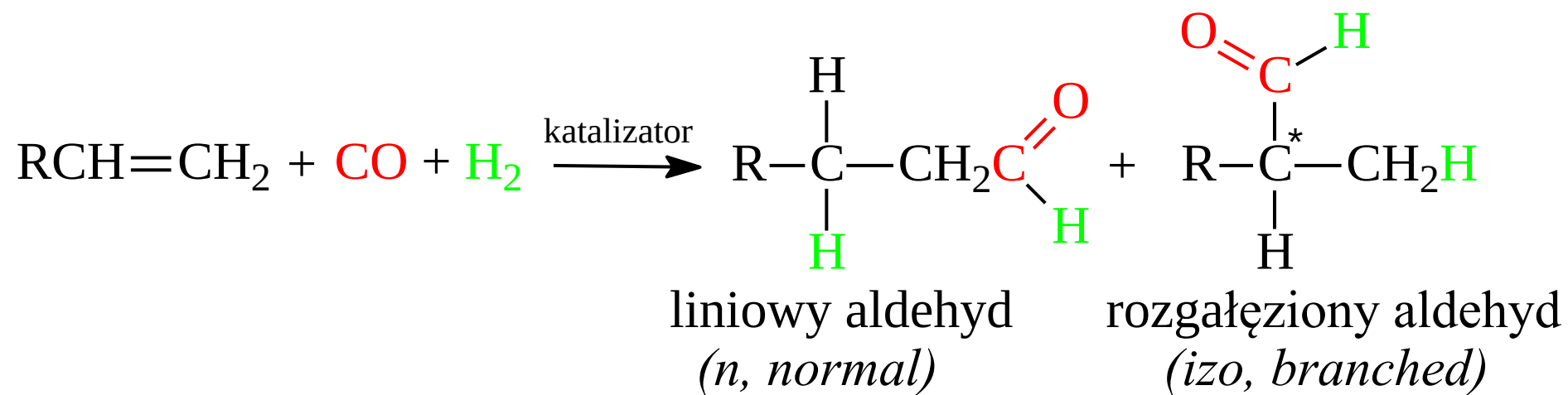
Przemysłowe procesy katalityczne

część II – Kataliza kompleksami metali

Hydroformylowanie olefin
(synteza oxo)
Uwodornienie olefin



Hydroformylowanie olefin (synteza oxo)



reakcja odkryta w 1938 roku przez Otto Roelena w czasie prac nad syntezą Fischera-Tropscha

reakcja egzotermiczna: ΔH od -117 kJ/mol do -147 kJ/mol zależnie od budowy substratu

w rozgałęzionym produkcie powstaje stereogeniczny atom węgla

Hydroformylowanie olefin (synteza oxo)

katalizatory: karbonylki/hydrydokarbonylki ($H_xM_y(CO)_zL_n$) metali grup 8-10

aktywność kompleksów metali w hydroformylowaniu:

$Rh \gg Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Cr, Ni, Mo, W$

względna reaktywność 10^3-10^4 1 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} $10^{-6} < 10^{-6}$

przemysłowe znacznie mają Co i Rh: $[Co_2(CO)_8]$, $[CoH(CO)_3PBu_3]$ i

$[RhH(CO)(PR_3)_3]$

światowa produkcja ok. 6.5 mln t/rok; substraty o znaczeniu przemysłowym

klasyfikuje się w czterech grupach pod względem długości łańcucha:

C_2 (eten) 2%

C_3 (propen) 73% (głównie *n*-butanal)

C_4-C_{12} 19%

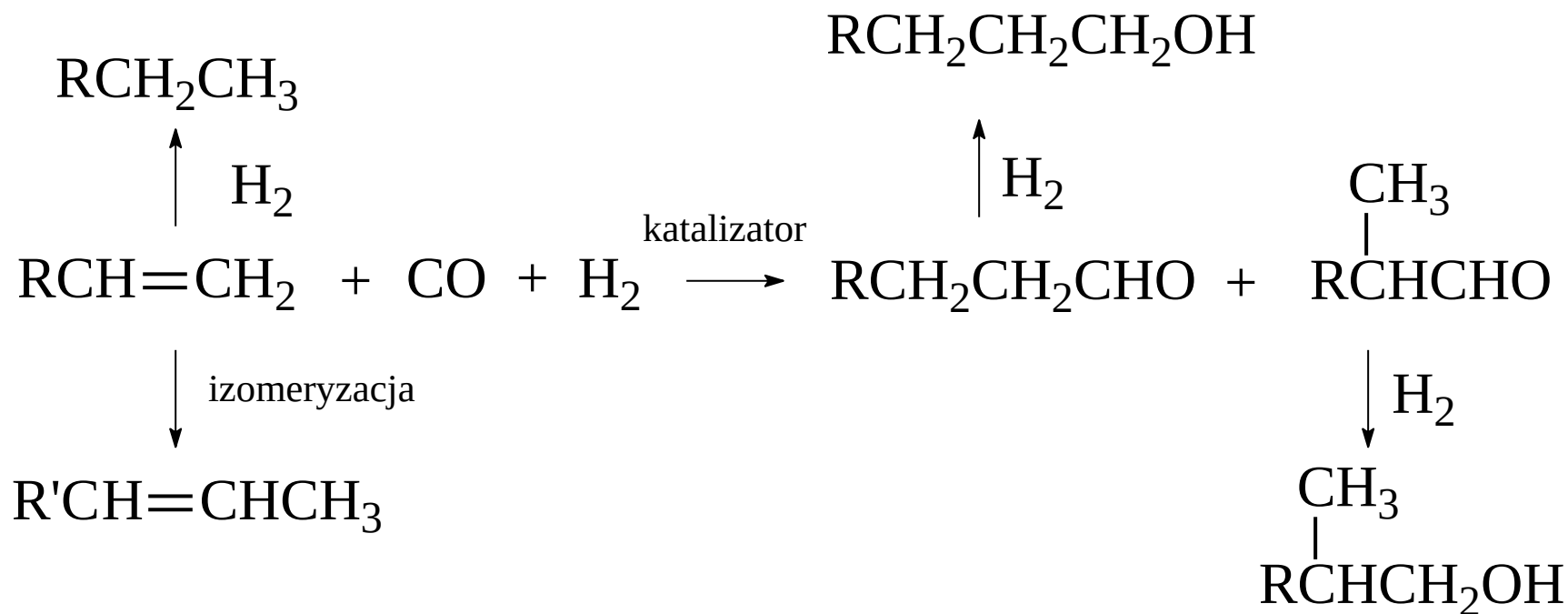
$> C_{12}$ 6%

Najważniejsze produkty reakcji hydroformylowania

Substrat	Produkt
propen	<i>n</i> -butanal → <i>n</i> -butanol, 2-etyloheksanal → 2-etyloheksanol
liniowe α-olefiny	wyższe aldehydy → wyższe alkohole
alkohol allilowy	1,4-butanodialdehyd → 1,4-butanodiol

- *n*-butanol jest powszechnie stosowany jako rozpuszczalnik w reakcjach chemicznych, również jako składnik lakierów i rozpuszczalnik do farb. Obecnie prowadzi się badania nad wprowadzeniem butanolu jako paliwa do silników zamiast benzyny
- 2-etyloheksanol powstaje w wyniku kondensacji aldolowej *n*-butanal i następnie redukcji powstałego aldehydu do alkoholu. Jest stosowany do produkcji plastifikatorów. Najczęściej przeprowadza się estryfikację z bezwodnikiem ftalowym, a powstający w wyniku reakcji ester jest stosowany jako plastifikator polichlorku winylu. Ponadto 2-etyloheksanol i jego pochodne wykorzystywane są w przemyśle tekstylnym jako czynnik zwilżający, w przemyśle rafineryjnym jako czynnik poprawiający liczbę cetanową paliwa
- wyższe alkohole są wykorzystywane jako środki powierzchniowo czynne w detergentach jak również jako emulgatory
- 1,4-butanodiol jest stosowany jako substrat do syntezy tetrahydrofuranu

Reakcje uboczne i następne w hydroformylowaniu olefin

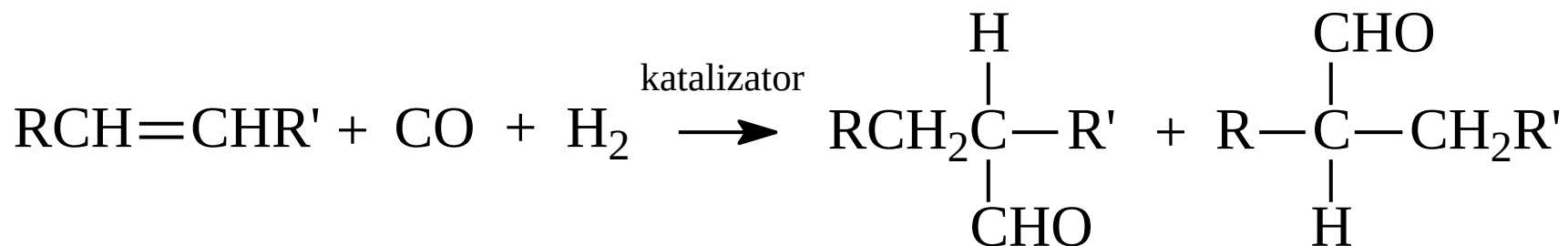


redukcja aldehydów do alkoholi

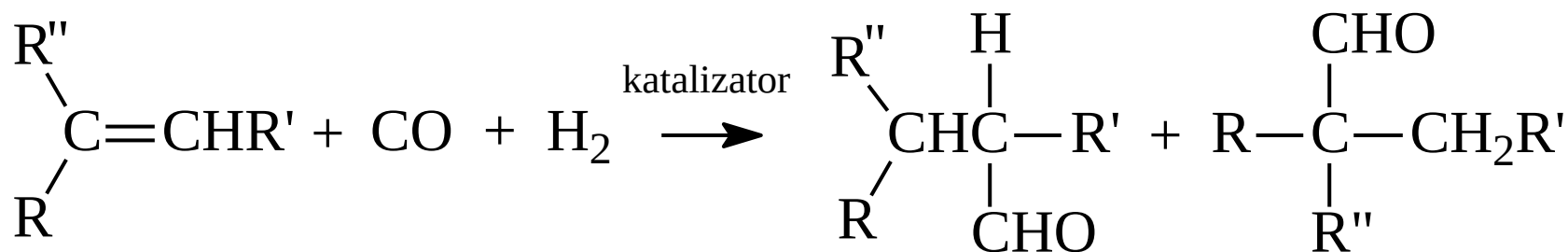
redukcja olefiny do alkanu

izomeryzacja (migracja) wiązania C=C

Hydroformylowanie wewnętrznych olefin



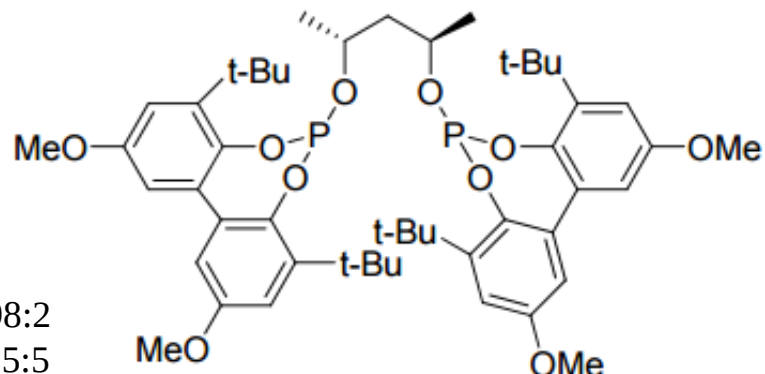
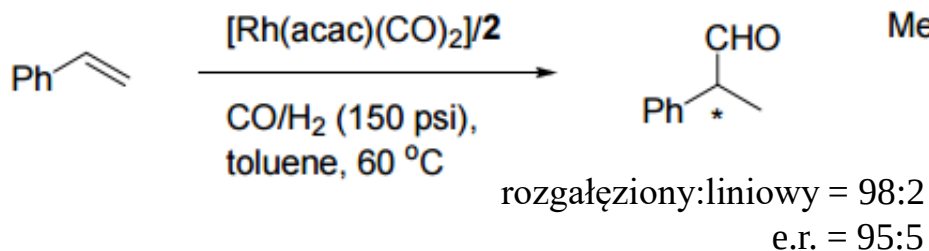
Hydroformylowanie rozgałęzionych olefin



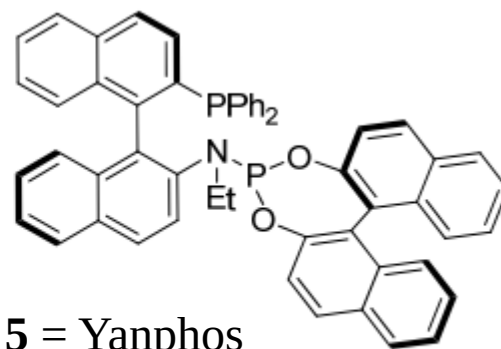
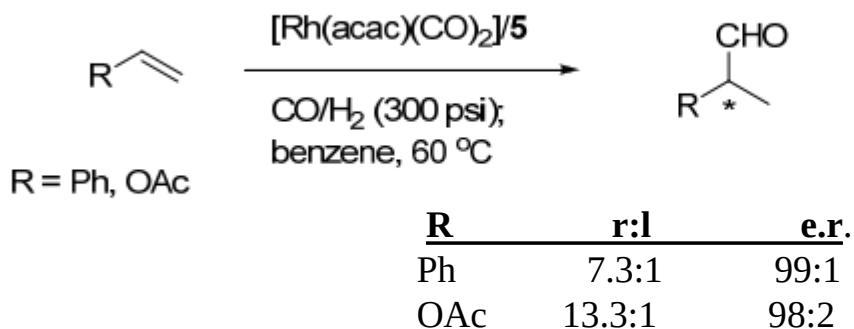
względna reaktywność olefin w hydroformylowaniu:

liniowe terminalne > liniowe wewnętrzne > rozgałęzione terminalne
> rozgałęzione wewnętrzne

Asymetryczne hydroformylowanie olefin

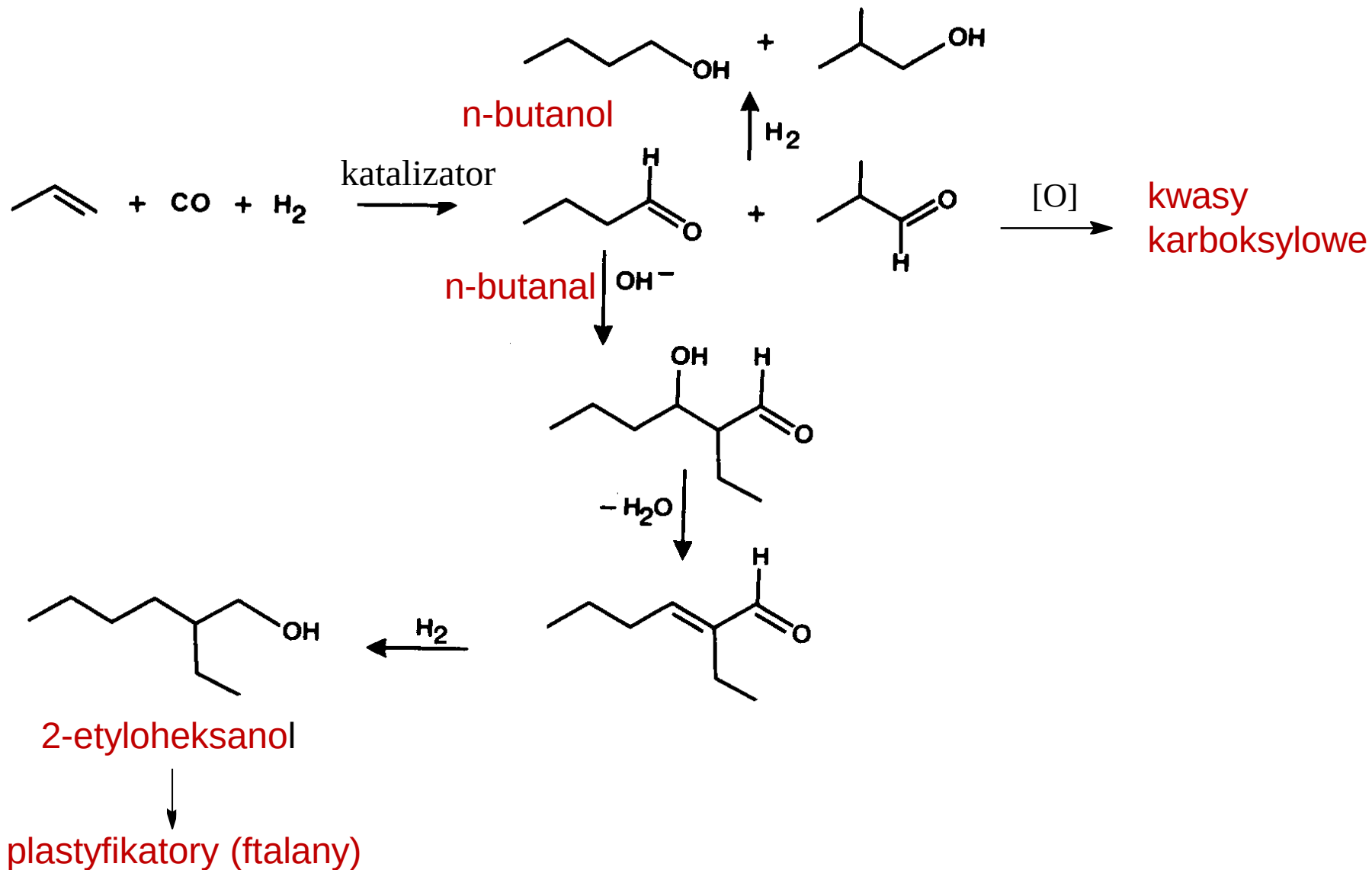


2 = (*R,R*)-Chiraphite

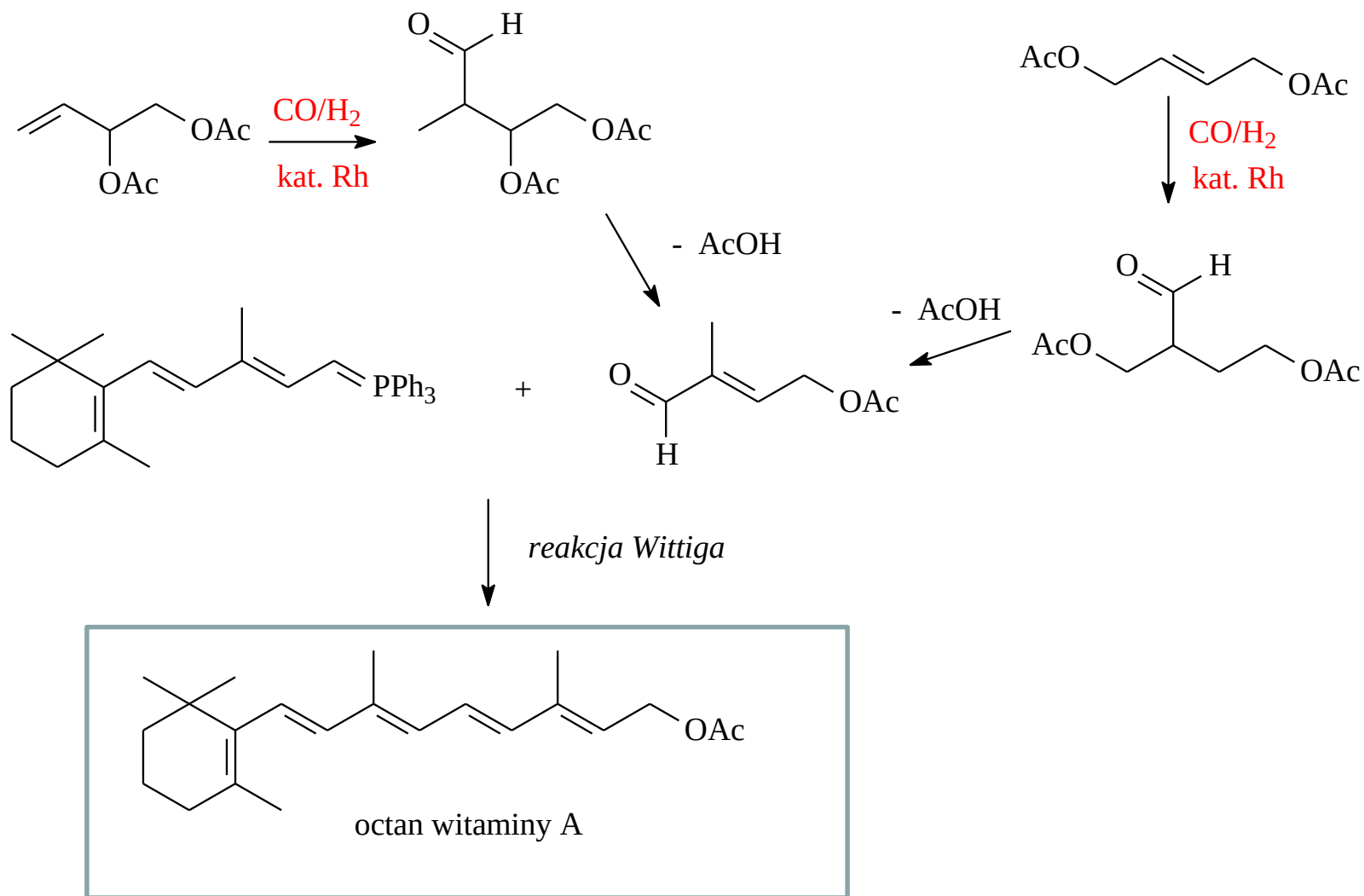


5 = Yanphos

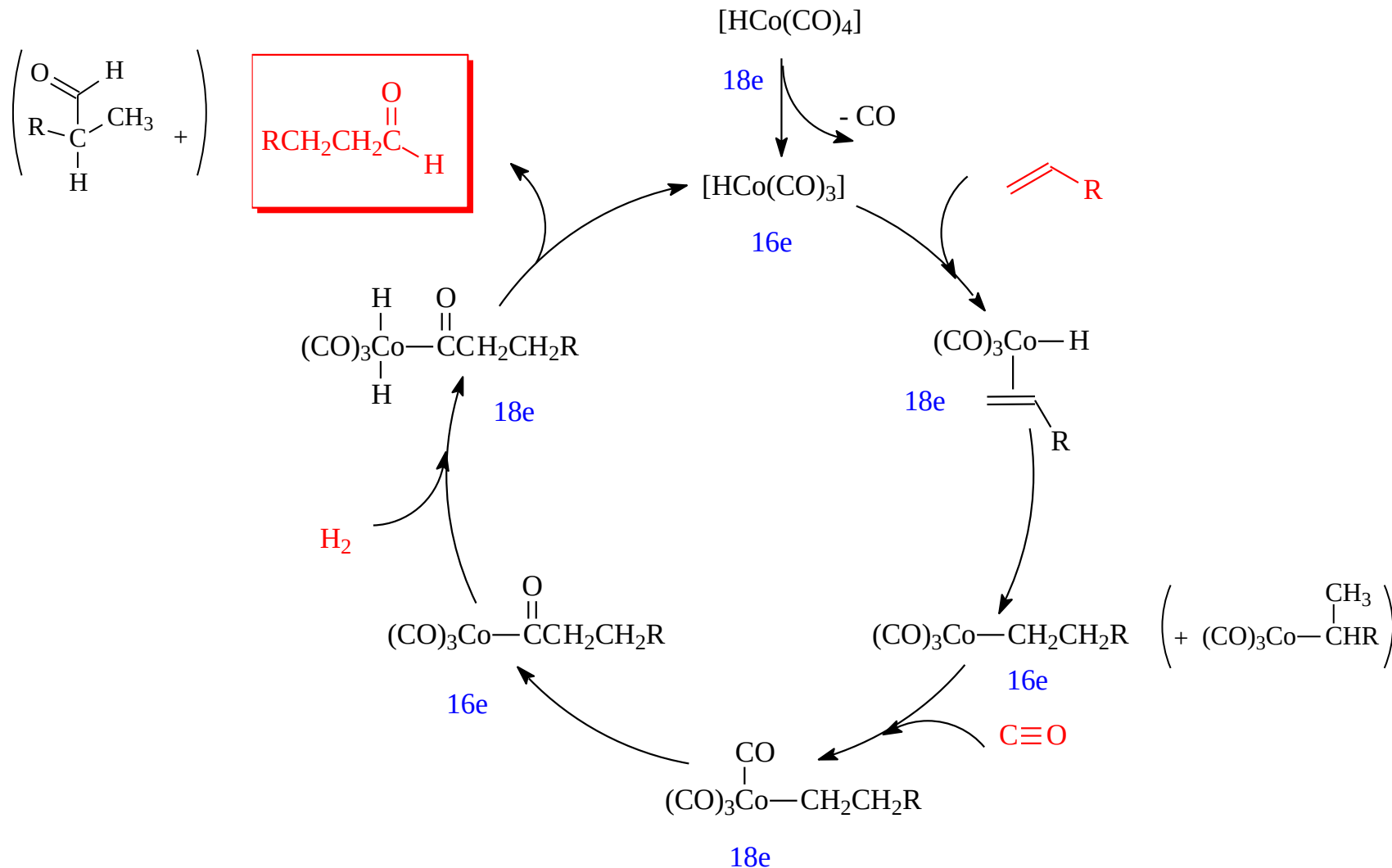
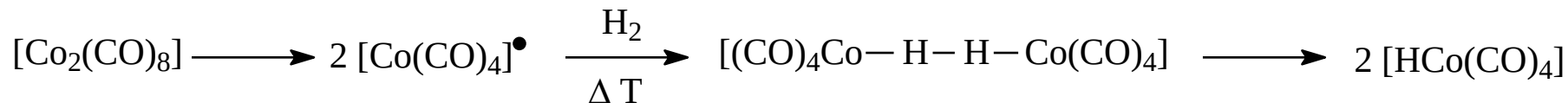
Zastosowania aldehydów otrzymywanych w reakcji hydroformylowania propenu



Hydroformylowanie w syntezie witaminy A (BASF, La Roche)



Mechanizm hydroformylowania olefin (niemodyfikowany katalizator Co)

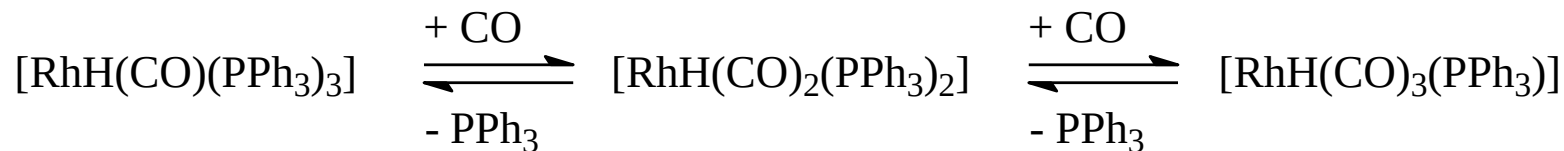


Mechanizm hydroformylowania olefin modyfikowany katalizator $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$

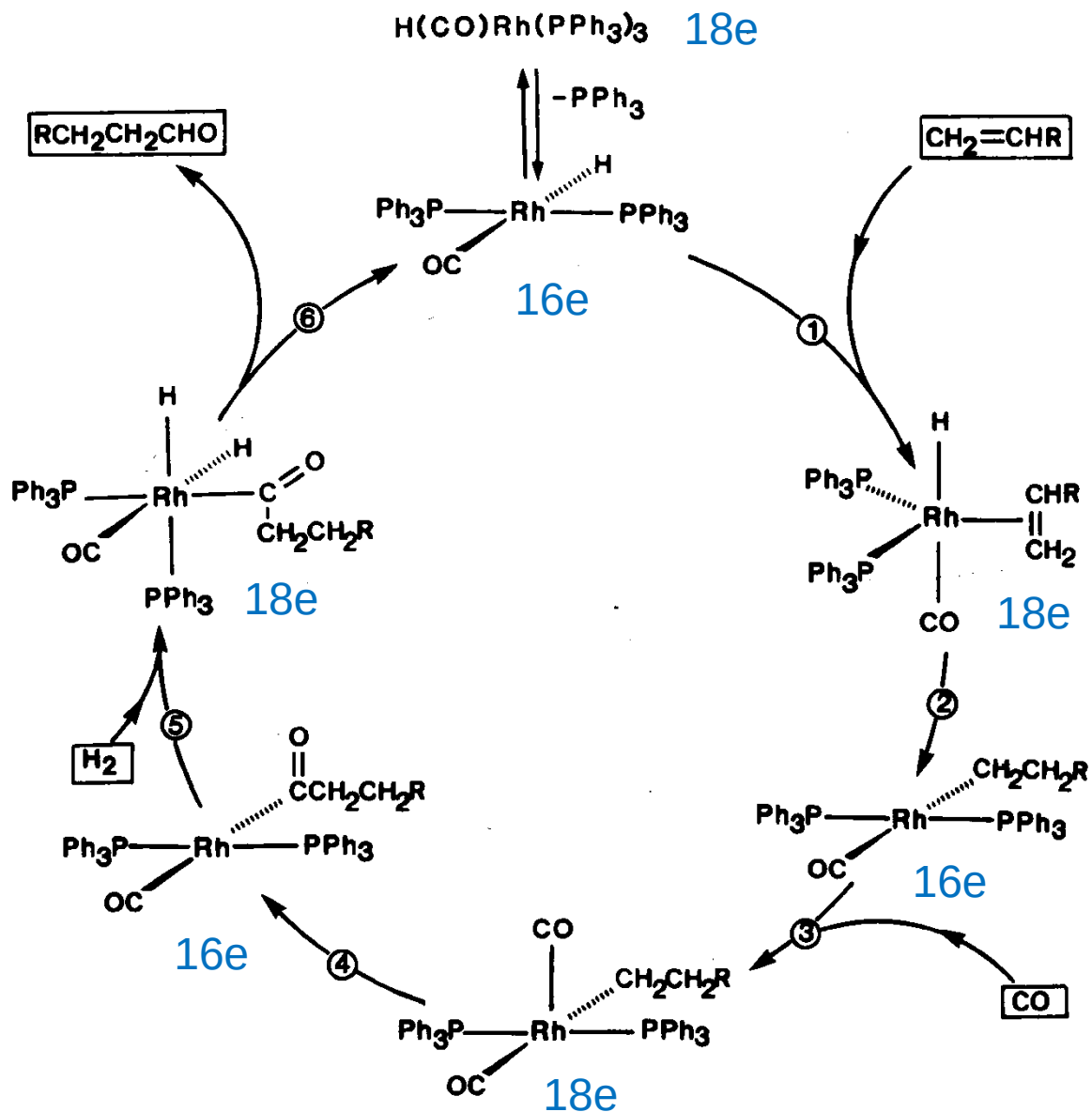
dysocjacja fosfiny:



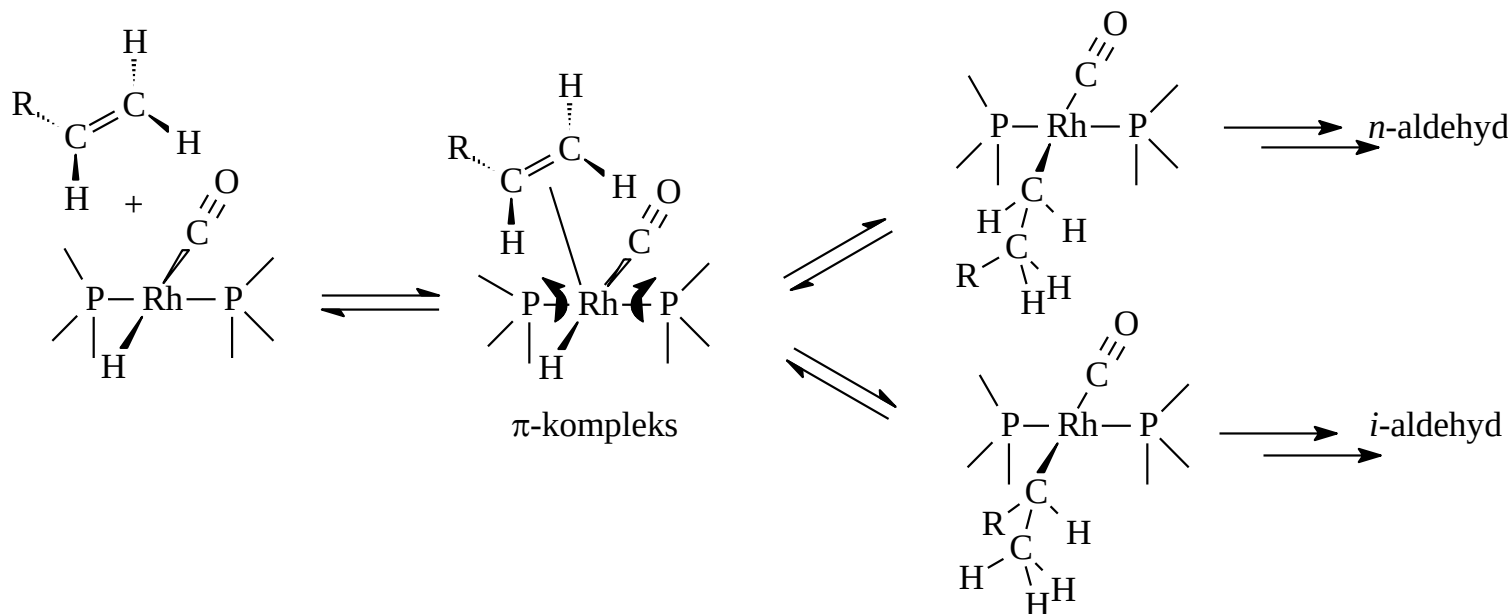
wymiana fosfiny na CO:



Mechanizm hydroformylowania olefin dla katalizatora Rh (jedna z wersji mechanizmu dysocjacyjnego)



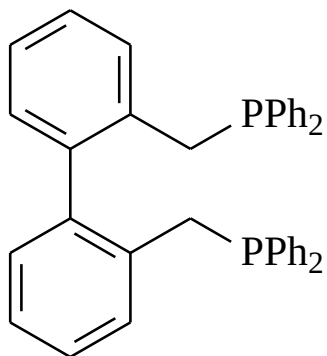
Wpływ fosfin na regioselektywność hydroformylowania



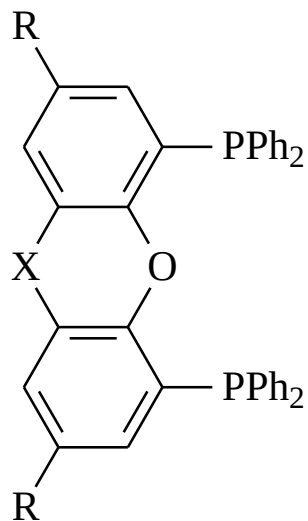
regioselektywność hydroformylowania 1-heksenu dla katalizatora $[RhH(CO)_3(PR_3)_3]$

nadmiar PPh ₃	H ₂ /CO	T [°C]	n/i
0	1.0	25	86:14
0	1.0	40	88:12
3	1.0	25	92:8
0	1.25	25	91:9
0	1.25	40	95:5
0	2.0	40	97:3
3	2.0	40	98.1:1.5

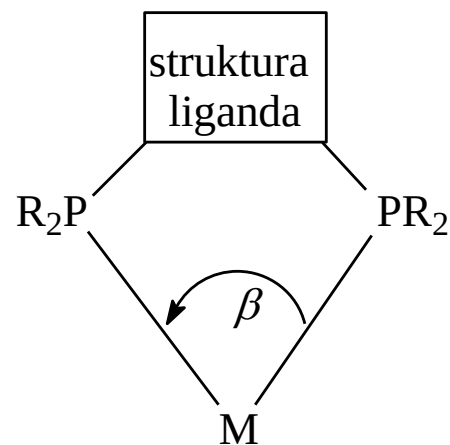
Wpływ fosfin na regioselektywność hydroformylowania fosfiny dwukleszczowe



BISBI

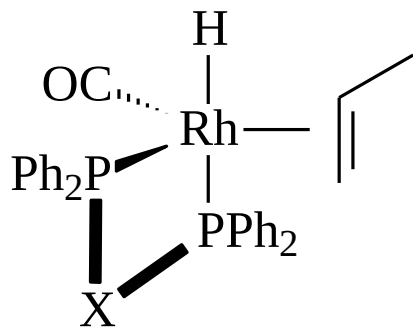


Xantphos

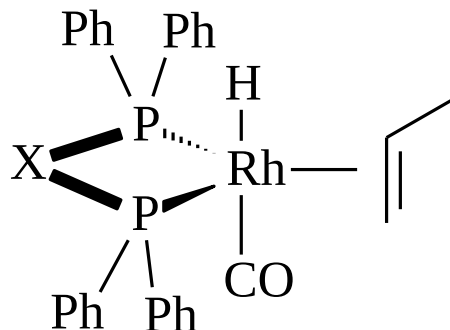


„bite angle β ”

Dwukleszczowe fosfiny w hydroformylowaniu



β ok. 90° koordynacja
aksjalno-ekwatorialna
mniejsze zatłoczenie
steryczne sprzyja
powstawaniu
rozgałęzionych
aldehydów



β ok. 120° koordynacja
ekwatorialno-ekwatorialna
większe zatłoczenie steryczne
sprzyja powstawaniu liniowych
aldehydów

Przemysłowe procesy hydroformylowania olefin

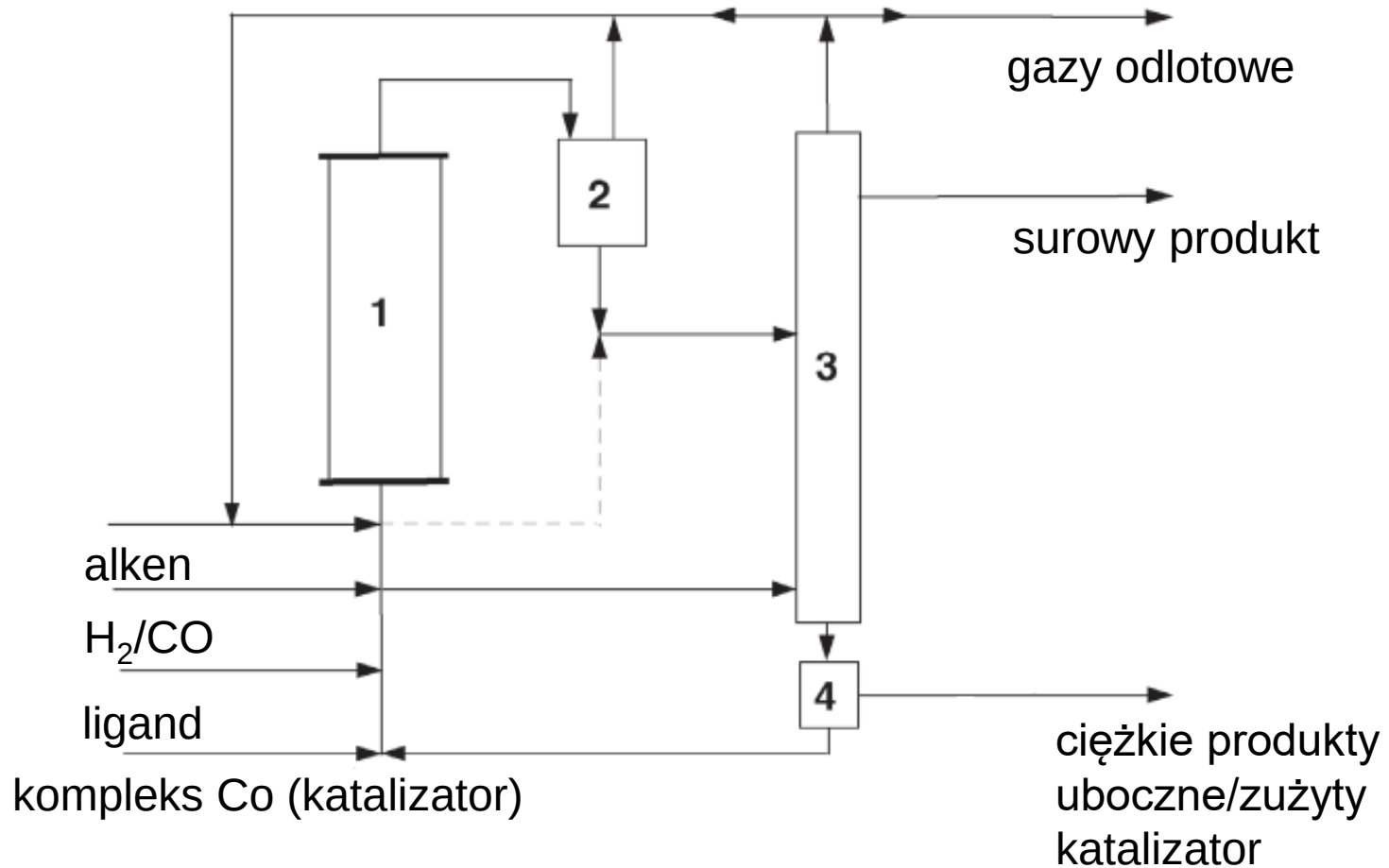
typ procesu	BASF Ruhrchemie	Shell	HP	LPO	RCH-RP
katalizator	CoH(CO)_4	$\text{CoH(CO)}_3\text{PR}_3$ (R = <i>n</i> -Bu)	RhH(CO)_4	$\text{RhH(CO)(PR}_3)_2$ R = Ph R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	
<i>warunki:</i>					
ciśnienie [bar]	200-350	50-100	200-300	15-20	10-100
temp. [°C]	110-180	160-200	100-140	85-115	50-130
stężenie kat. (%)	0.1-1	0.6	10^{-4} - 0.01	0.01 - 0.1	0.001 - 1
<i>cechy:</i>					
selektywność do RCHO	średnia	niska	wysoka	wysoka	wysoka
stosunek n/i	80:20	88:12	50:50	92:8	95:5
udział uwodornienia	średni	wysoki	niski	niski	niski

HP High-Pressure (Ruhrchemie); **LPO** Low-Pressure Oxo (Union Carbide, Celanese), **RCH-RP** Ruhrchemie-Rhône-Poulenc (kataliza dwufazowa)

Proces SHELL (modyfikowany katalizator Co)

- połączenie hydroformylowania olefin i uwodornienia aldehydów do alkoholi w jednym procesie z katalizatorem Co jest trudne ponieważ karbonylki Co nie są dobrymi katalizatorami uwodornienia aldehydów
- zwykle alkohole w zakresie detergentowym otrzymuje się w dwóch etapach: najpierw hydroformylowanie, potem uwodornienie na katalizatorach heterogenicznych
- dodanie PR_3 do $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pozwala na połączenie hydroformylowania i uwodornienia w jednym procesie, stosunek $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$
- katalizatorem jest $[\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)]$, który jest mniej aktywny w hydroformylowaniu niż $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ ale jest bardziej aktywny w uwodornieniu aldehydów
- powstają alkohole w stosunku n:i ok. 7:1
- katalizator jest bardziej trwały i mniej lotny niż karbonylki Co, co pozwala na oddzielenie produktu od katalizatora przez destylację
- część olefiny ulega uwodornieniu do alkanu (ok. 15%)

Schemat procesu Shell



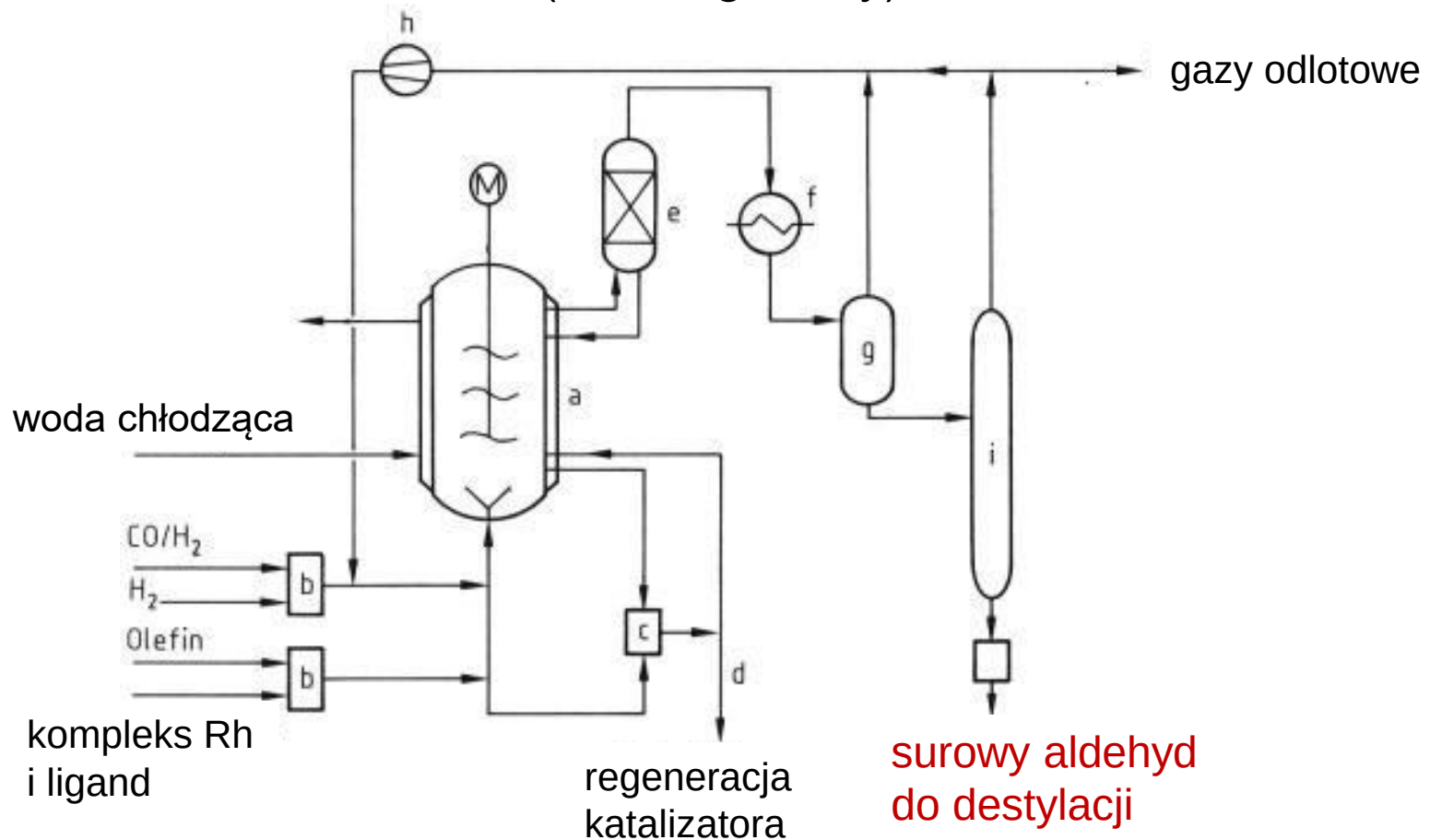
1 reaktor

2 separator gaz/ciecz

3 kolumna destylacyjna

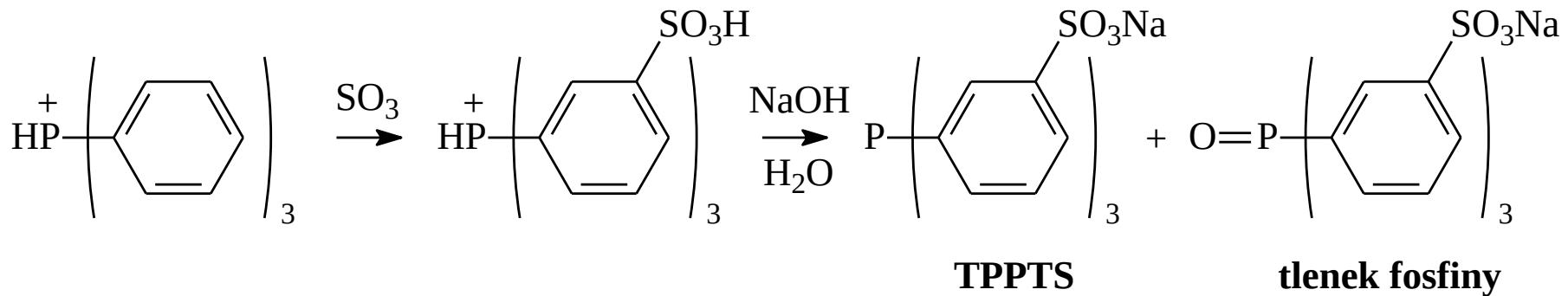
4 odzysk katalizatora

Schemat procesu LPO (zawrót gazowy)



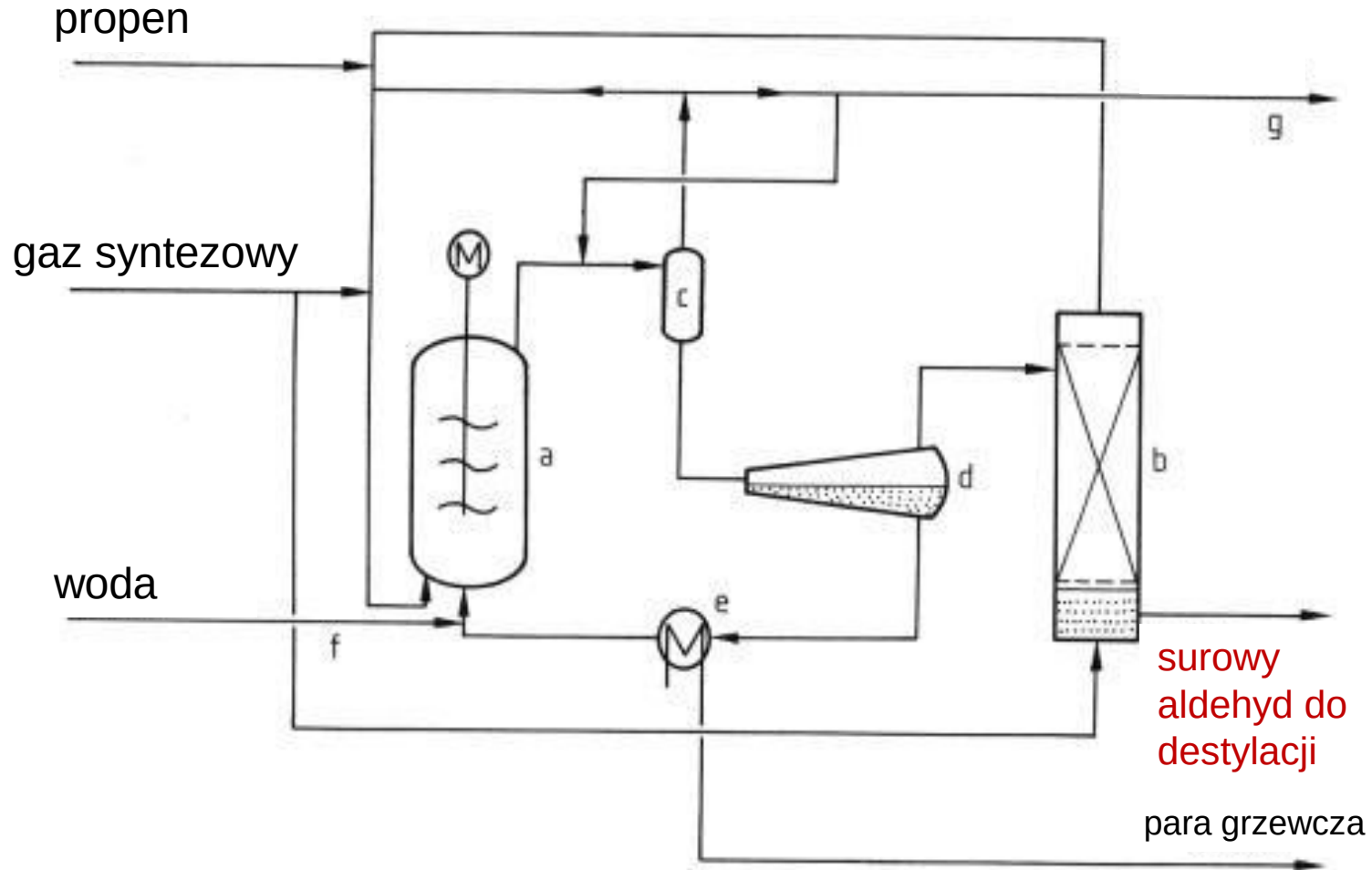
- a) reaktor z mieszaniem; b) system oczyszczanie substratów; c) oddzielanie zużytego katalizatora; d) strumień katalizatora do regeneracji e) odkraplacz; f) skraplacz; g) rozdzielacz; h) kompresor, i) kolumna odpędowa

Synteza fosfiny rozpuszczalnej w wodzie



katalizator $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ rozpuszczalność w wodzie: ok 1.1 kg/L

Proces RCH-RP (kataliza dwufazowa)



a reaktor; *b* kolumna odpędowa; *c* separator; *d* rozdział faz, *e* wymiennik ciepła; *f* dopływ wody; *g* gazy odlotowe

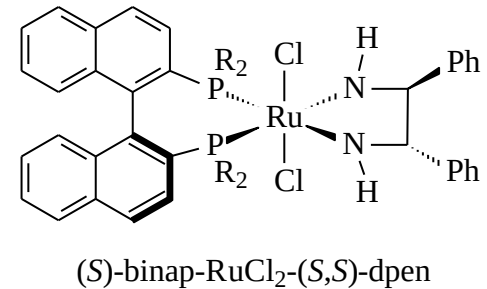
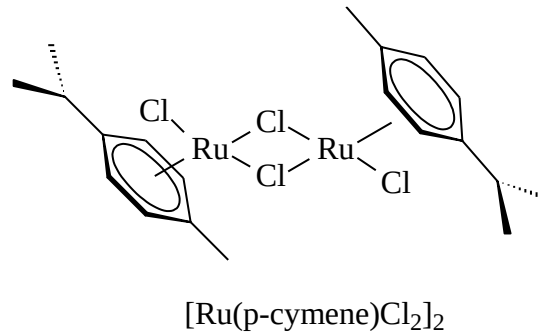
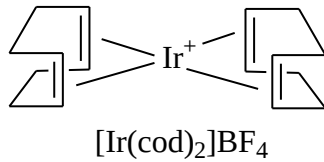
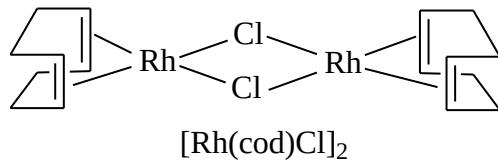
Zalety procesu RCH-RP

- wysoka selektywność tworzenia aldehydów, które w 95% są liniowe
- nieskomplikowana aparatura i kontrola procesu
- sumarycznie proces jest źródłem ciepła (para grzewcza)
- wydajne odzyskiwanie katalizatora po reakcji dzięki immobilizacji katalizatora (rozpuszczalności) w fazie wodnej
- niskie koszty katalizatora: straty rodu na poziomie 2 kg na 2 mln ton *n*-butanalu
- katalizator nie jest wrażliwy na siarkę i inne typowe zanieczyszczenia, dlatego mogą być stosowane substraty o niskiej czystości
- możliwość zastosowania katalizatora (po modyfikacji) do innych substratów (wyższe olefiny, np. produkcja *n*-pentanalu)
- skala produkcji 300 000 ton/rok

Uwodornienie olefin

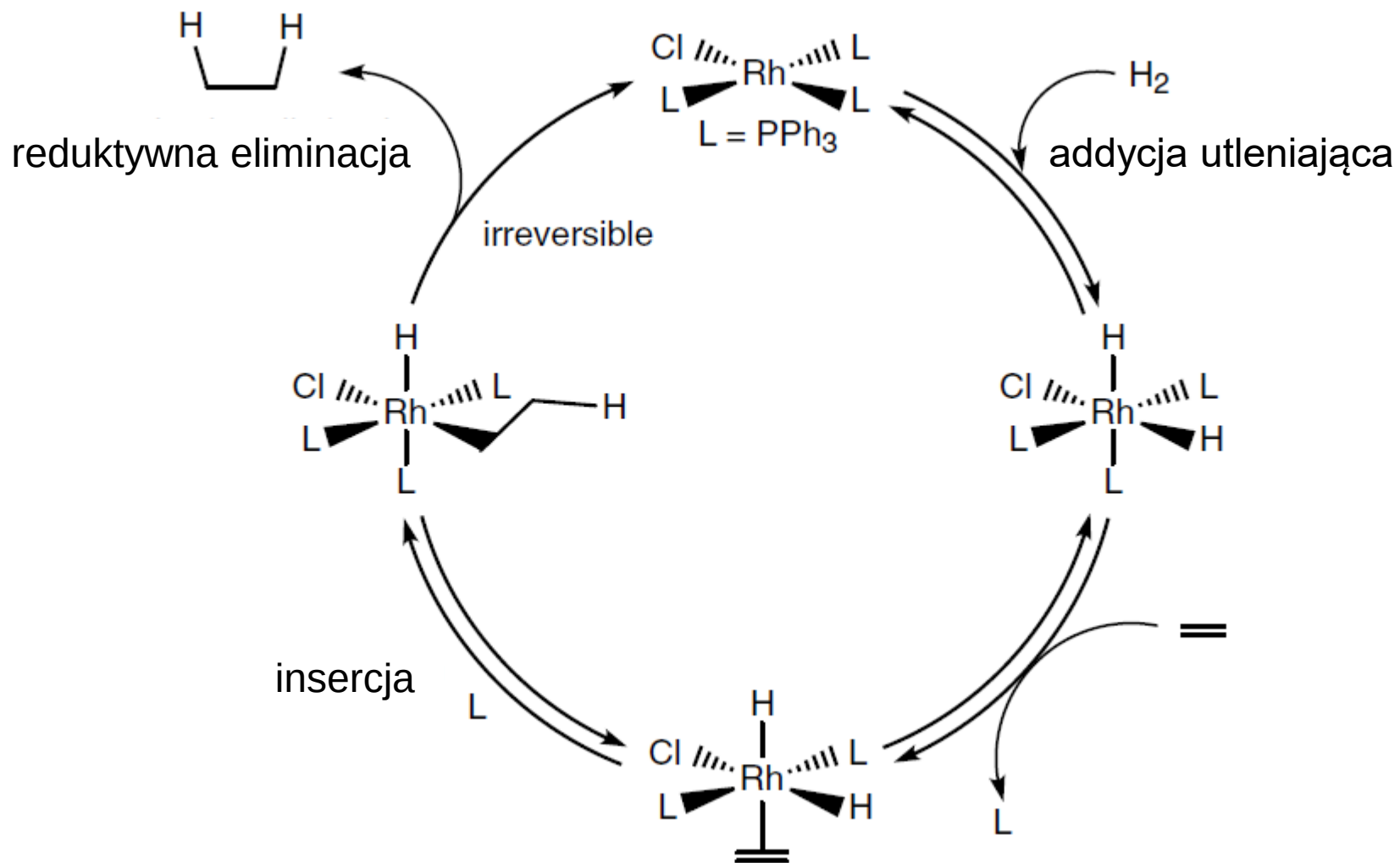
Homogeniczne katalizatory uwodornienia:

- kompleksy metali przejściowych, np. $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (katalizator Wilkinsona), $[\text{Rh}(\text{dien})(\text{PR}_3)_2]^+$, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_4(\text{bipy})]^{2-}$



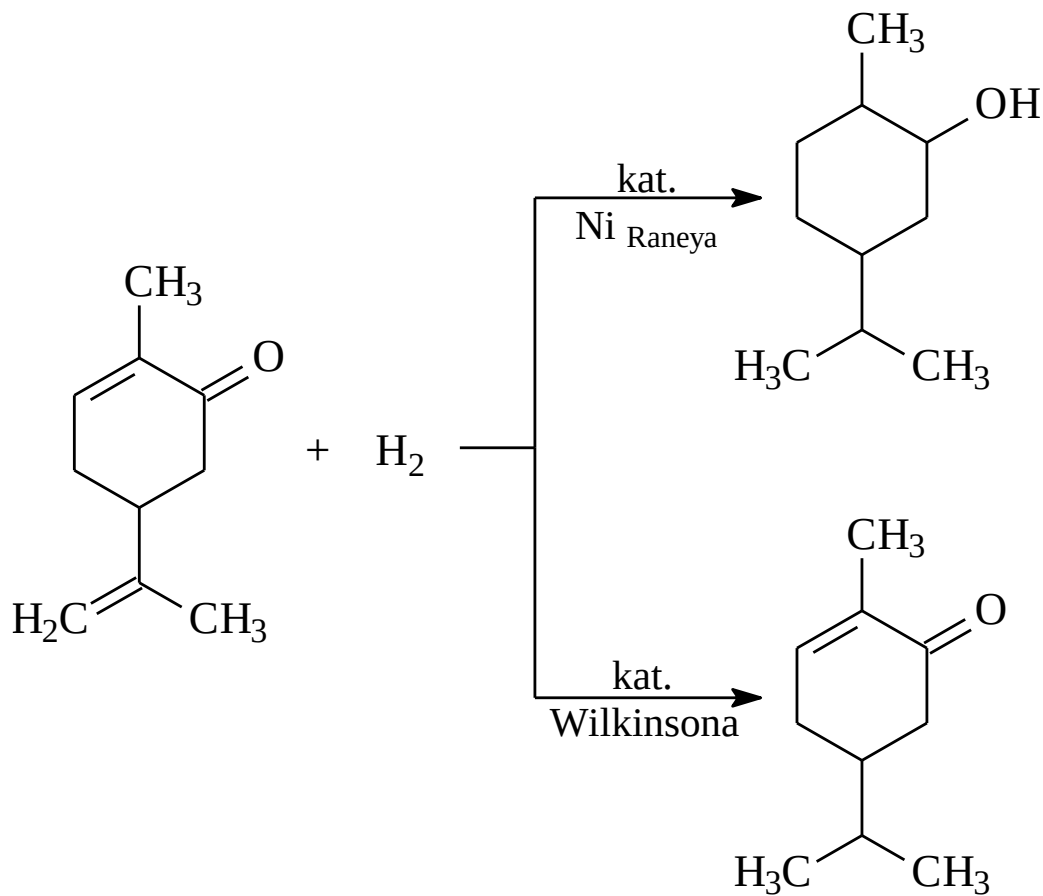
- mieszaniny chlorków platyny i cyny
- anionowe kompleksy cyjanokobaltowe
- katalizatory Zieglera otrzymane z soli metali przejściowych i związków glinoorganicznych

Mechanizm uwodornienia olefin (wersja podstawowa)

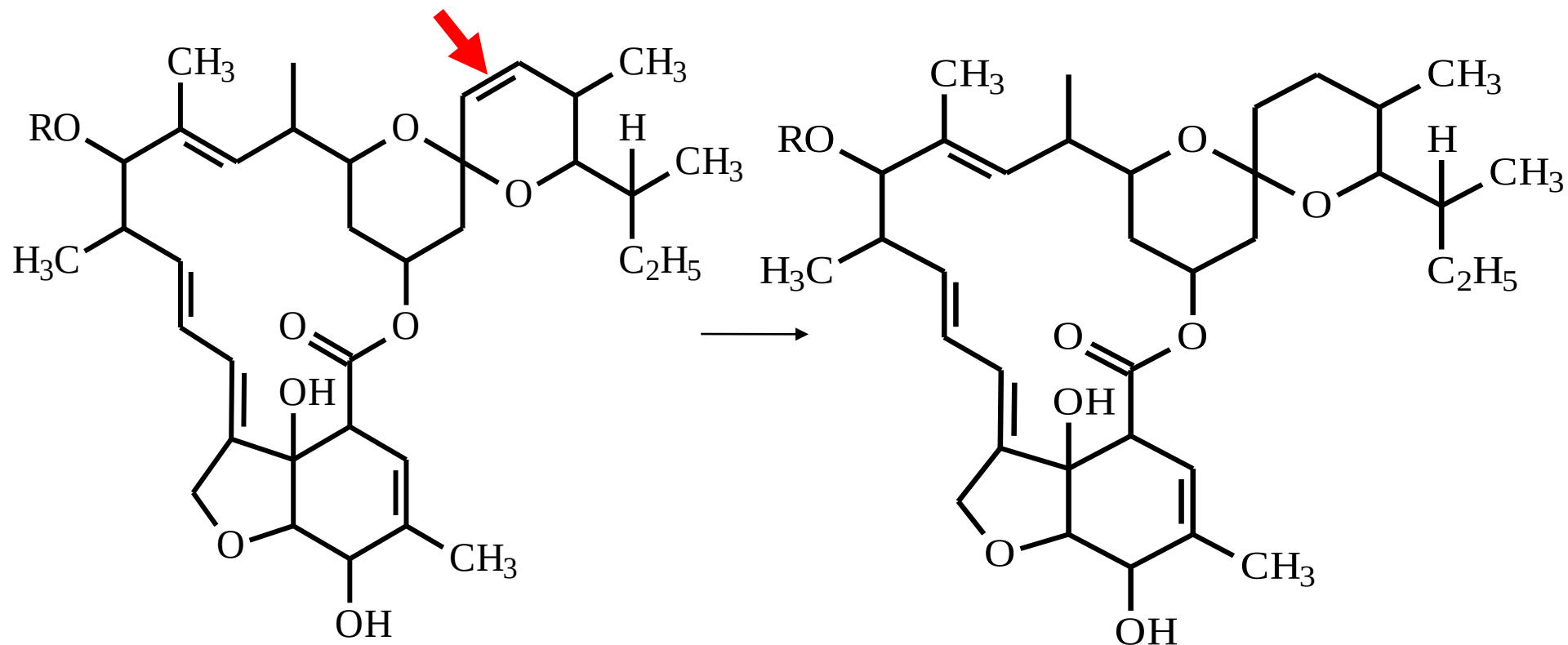


Selektywność katalizatorów w uwodornieniu olefin

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalizator Wilkinsona



Uwodornienie olefin - chemoselektywność



awermektyna-B₁

promieniowce

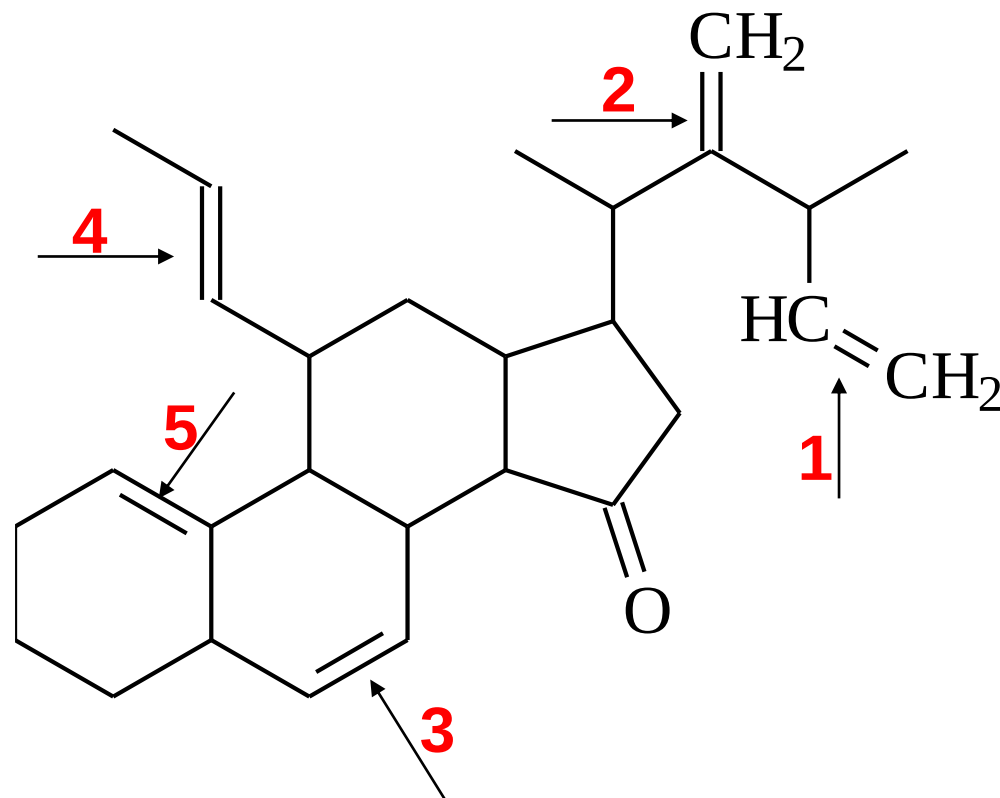
Streptomyces avermitilis

iwermektyna

wydajność 85%

Uwodornienie olefin - chemoselektywność

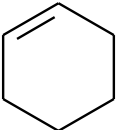
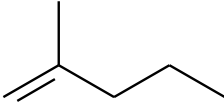
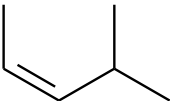
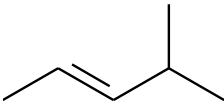
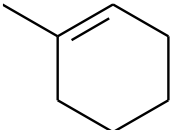
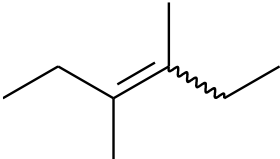
katalizator Wilkinsona $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$



Względna szybkość uwodorniania wiązań podwójnych za pomocą katalizatora Wilkinsona:

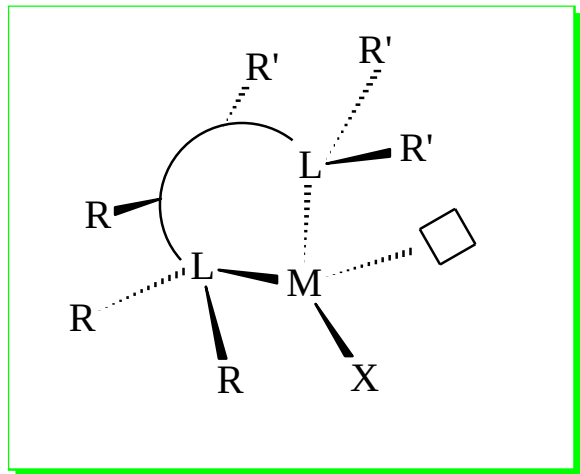
1. Terminalne jednopodstawione wiązania podwójne (gwałtownie, temp. pokojowa, 1 atm. H_2)
2. Terminalne dwupodstawione wiązania podwójne
3. Wewnętrzne *cis*-dwupodstawione wiązania podwójne
4. Wewnętrzne *trans*-dwupodstawione wiązania podwójne
5. Wewnętrzne trójpodstawione wiązania podwójne

Szybkości uwodornienia olefin z zastosowaniem katalizatora Wilkinsona (25 °C)

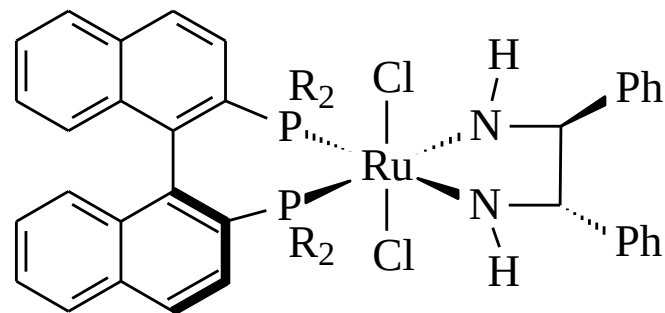
substrat	$k \times 10^2$ (L/mol/sec)
	31.6
	29.1
	26.6
	9.9
	1.8
	0.6
	< 0.1

Asymetryczne (enancjoselektywne) uwodornienie olefin

ogólny model chiralnego katalizatora

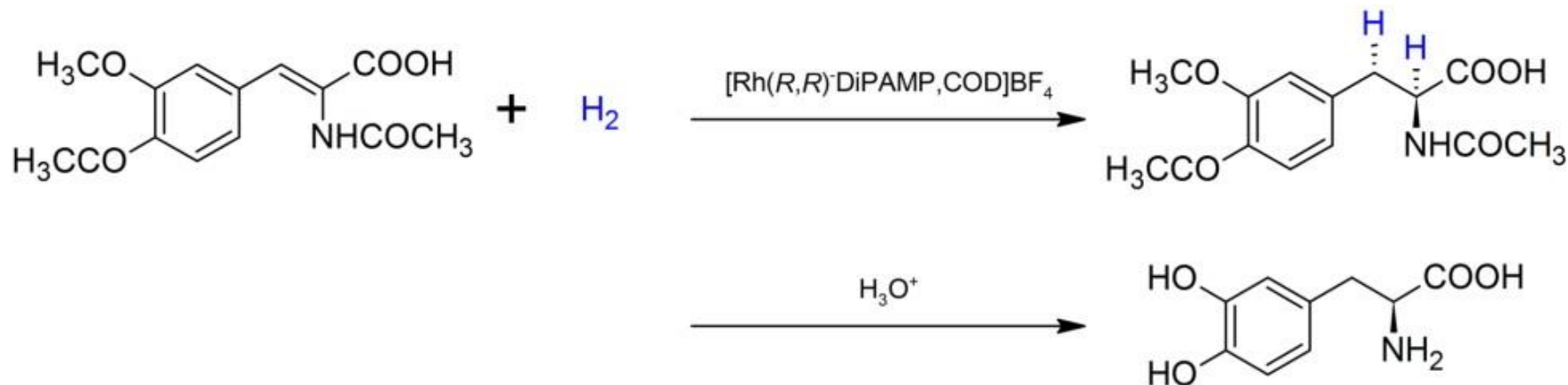


przykład



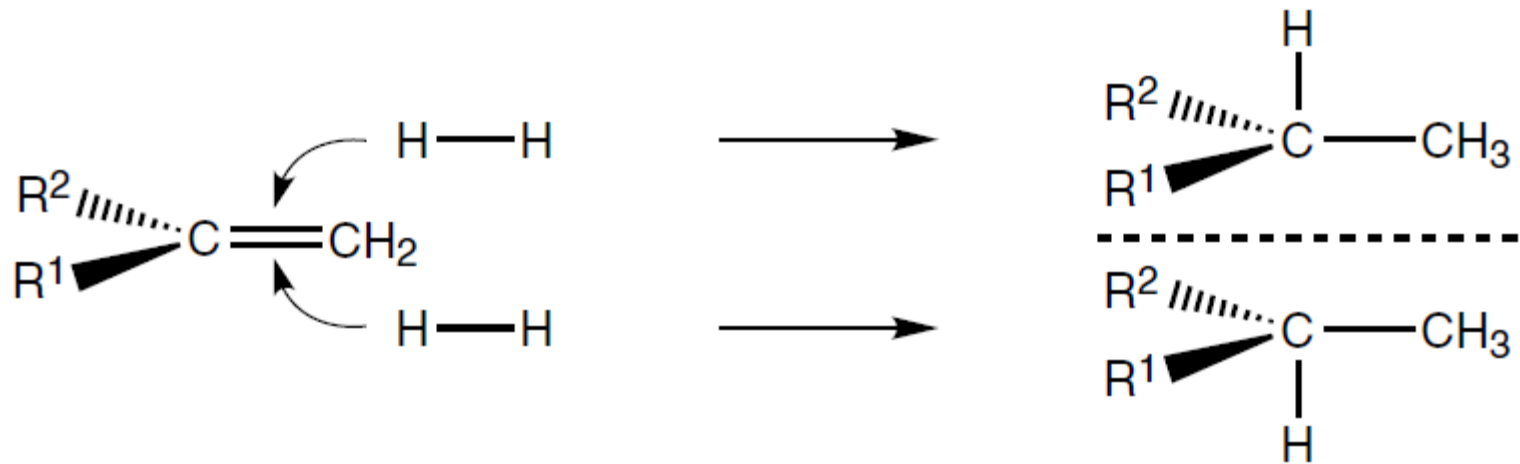
(S)-binap-RuCl₂-(S,S)-dpen

przykład enancjoselektywnego uwodornienia prochiralnej olefiny



L-DOPA, wydajność 90%, ee 94% (Monsanto)

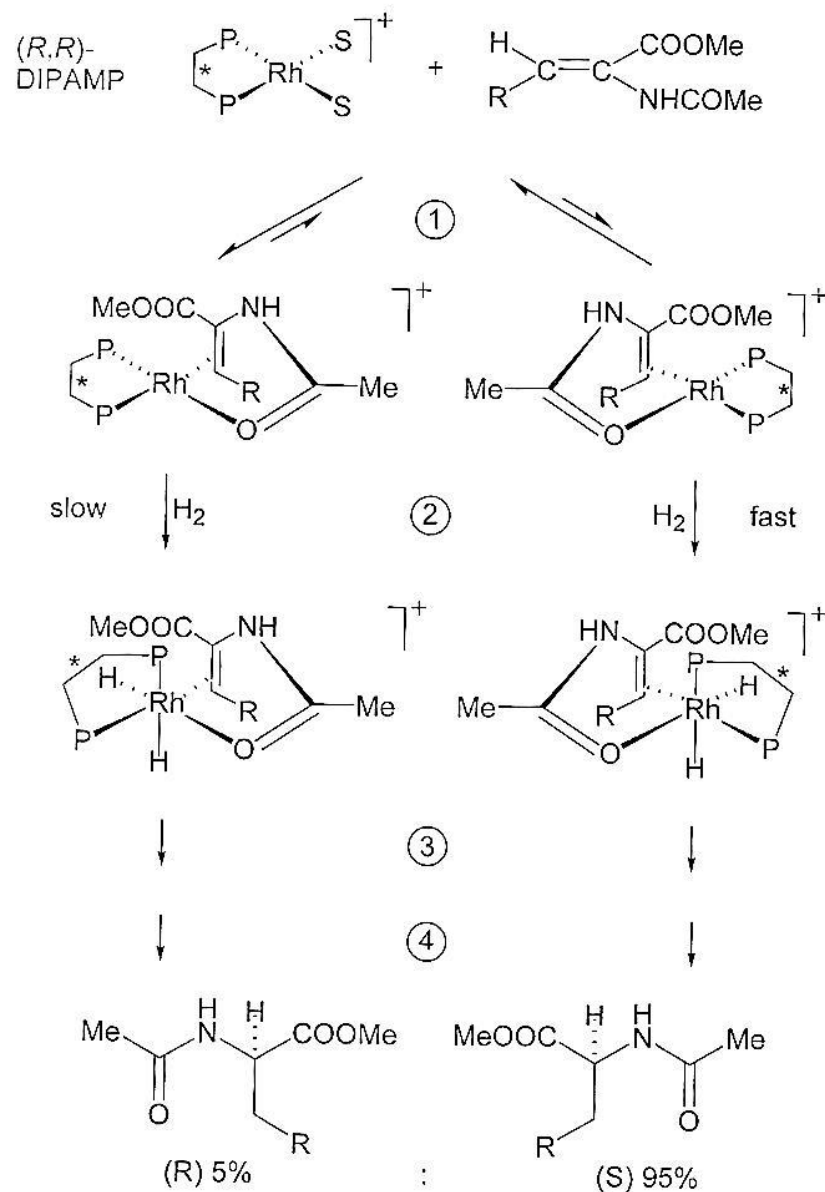
Asymetryczne uwodornienie olefin



uwodornienie prochiralnej olefiny (dwa różne podstawniki związane z jednym atomem węgla) prowadzi do dwóch enancjomerów
enancjomery powstają w równych ilościach jeżeli katalizator jest optycznie nieaktywny

Mechanizm uwodornienia asymetrycznego

etapem
enantyoselektywnym jest
addycja utleniająca
wodoru (2)

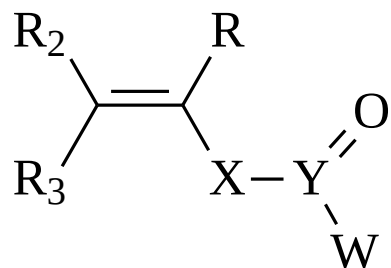


diastereoizomer, który jest w
niedomiarze reaguje szybciej
z H_2 niż główny produkt

(3) insercja

(4) eliminacja

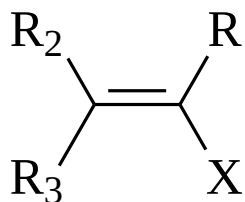
„Uprzywilejowane” struktury olefin w asymetrycznym uwodornieniu



$X = CH_2, NR, O$

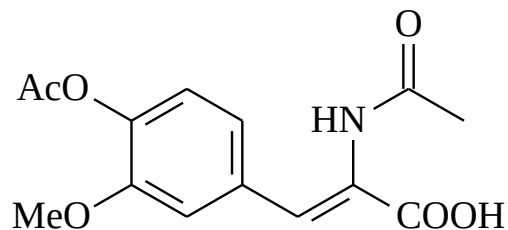
$Y = C, P$

$W = R, OR$

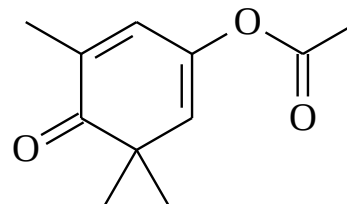


$X = COOH (R), CR_2, OH, COR$

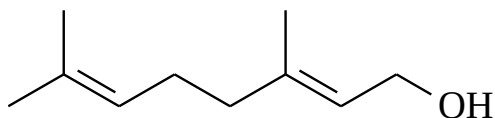
Przykłady olefin ulegających asymetrycznemu uwodornieniu o znaczeniu przemysłowym



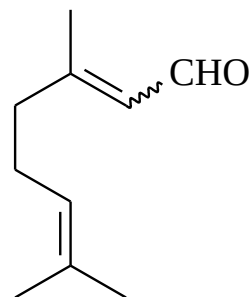
Rh/dipamp ee 95%
TON 20 000
Monsanto



Rh/duphos ee 98%
TON 20 000
multi kg
Roche



Ru/binap ee 97%
TON 50 000
300 t/rok
Takasago



Rh(AcAc)(CO)₂/BDPP
ee 87%
TON > 100 000
skala przemysłowa
BASF

Kataliza asymetryczna w syntezach przemysłowych

synteza (-)-mentolu: Takasago Perfumery, Japonia

3000-4000 ton/rok, ok. $\frac{1}{3}$ światowej produkcji

ee do 99%, TON do 400 000

