

Przemysłowe zastosowania metatezy olefin

Dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

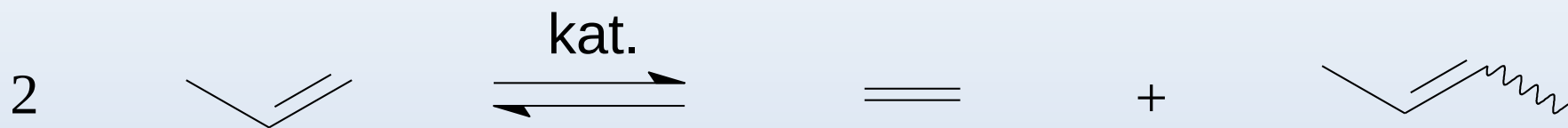
Katedra Chemii Organicznej
Wydział Chemiczny PW, ul. Noakowskiego 3
Gmach Chemii, pokój 143

Email: wbuch@ch.pw.edu.pl

Tel.: 22 234 5150

Konsultacje: czwartki, godz. 12-14

Metateza propenu



Propen (propylen, C₃H₆)

światowa produkcja wynosi ok. 100 mln ton/rok, przewiduje się wzrost do 130 mln ton/rok

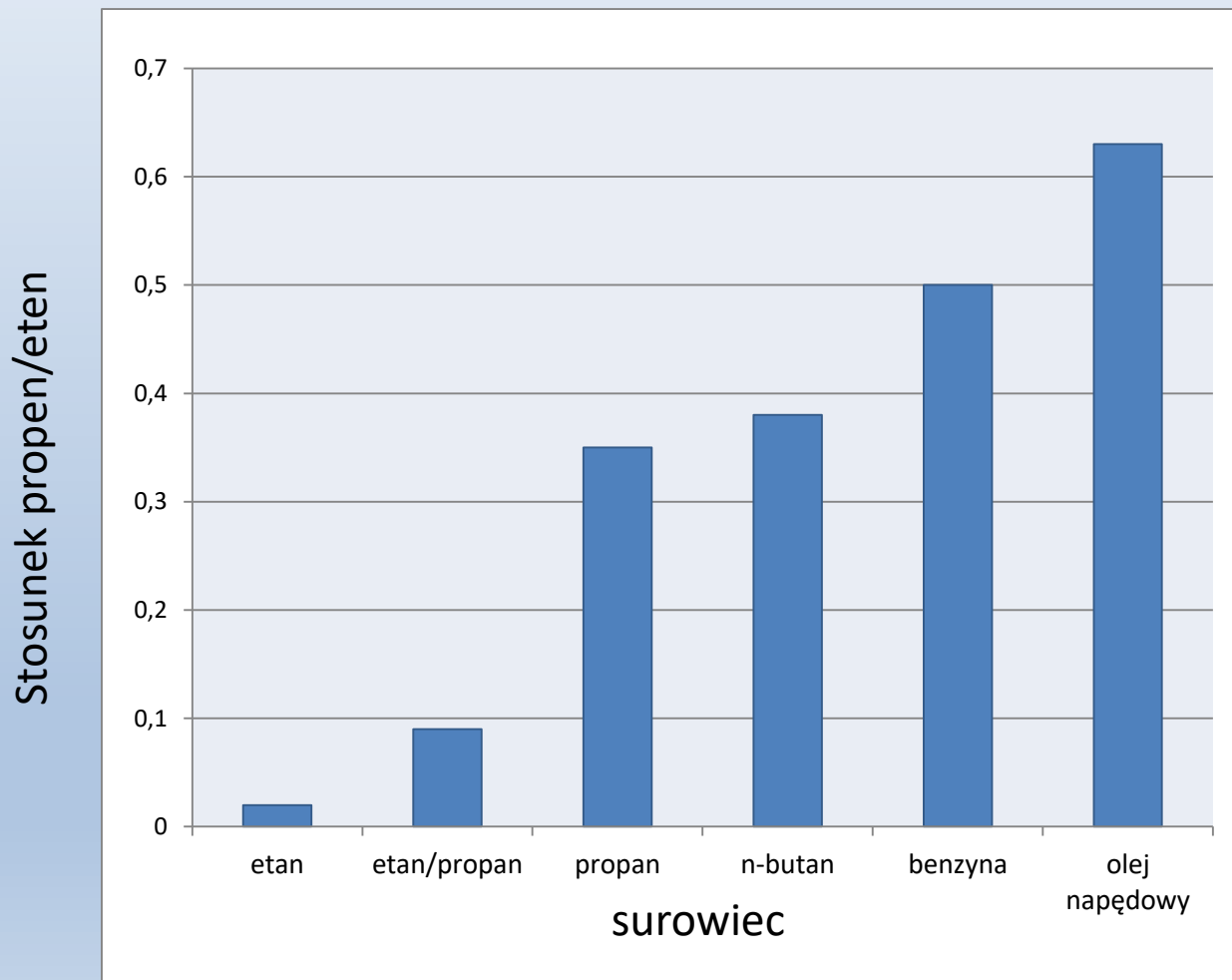
Najważniejsze metody syntezy:

- kraking (piroliza olefinowa, kraking parowy) węglowodorów ciekłych
- kraking węglowodorów gazowych (np. etanu z gazu łupkowego)
- wydzielenie z gazów odlotowych w rafineriach powstających w trakcie krakingu na fluidalnym kontakcie (proces FCC)
- kraking wyższych olefin (C₄ do C₈)

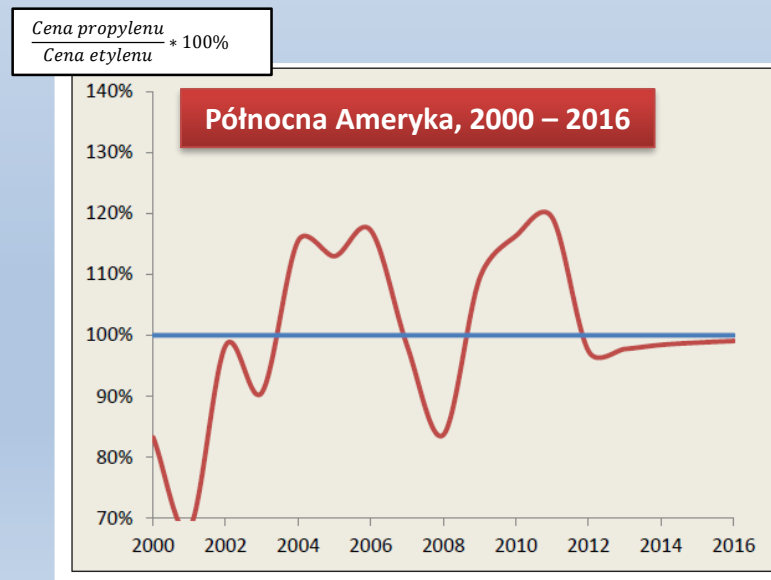
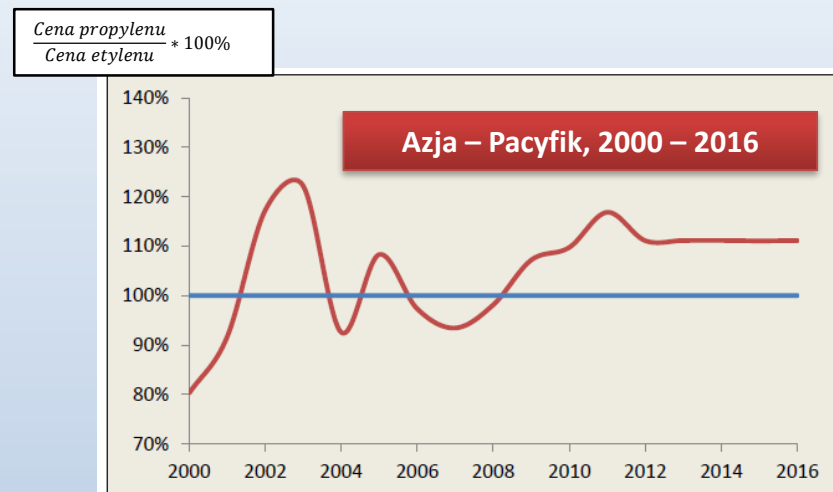
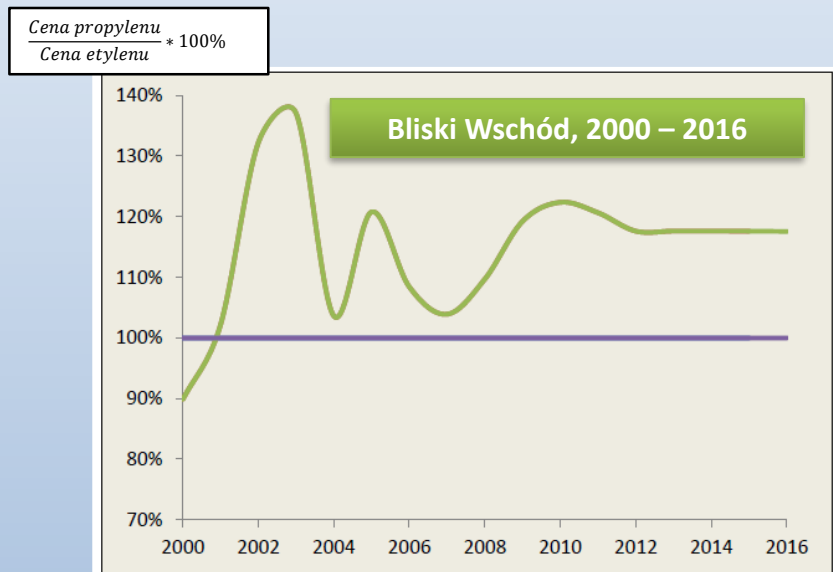
Technologie celowe (ok. 8% światowej produkcji)

- katalityczne odwodornienie propanu (PDH)
- **metateza butenów i etenu (OCT)**
- katalityczna konwersja metanolu do lekkich olefin (MTO, MTP)

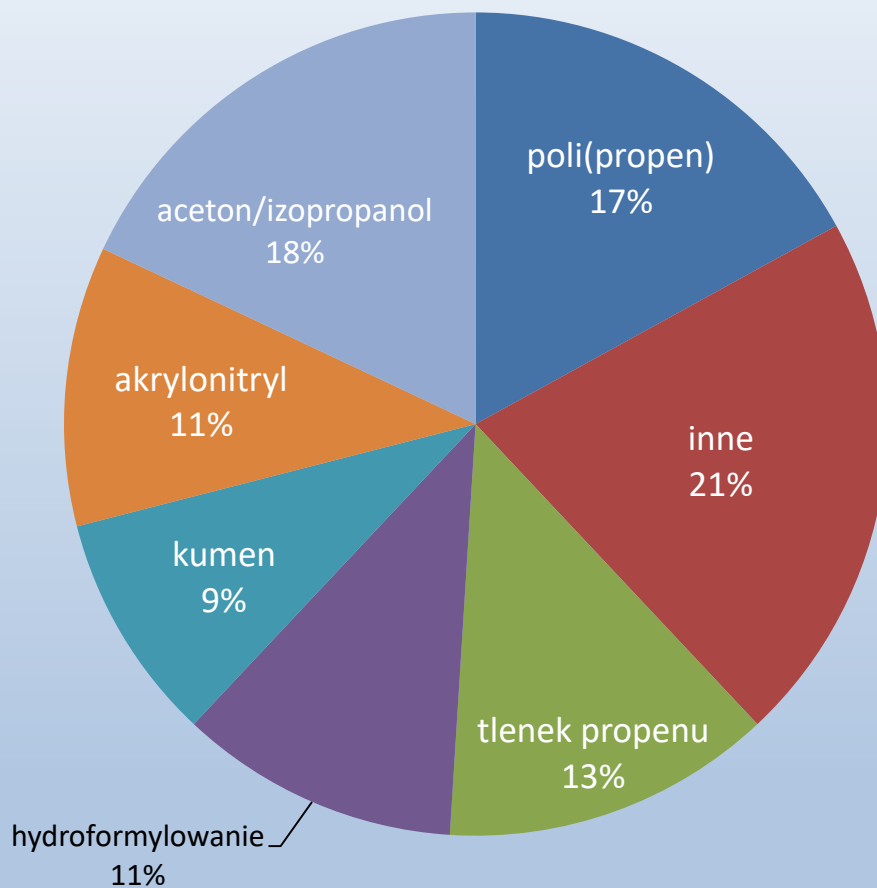
Propen tradycyjnie jest uważany za produkt uboczny w syntezie etenu
Stosunek propenu do etenu wytwarzanego w instalacjach krakingu
zależy głównie od surowca i jest trudny do modyfikacji



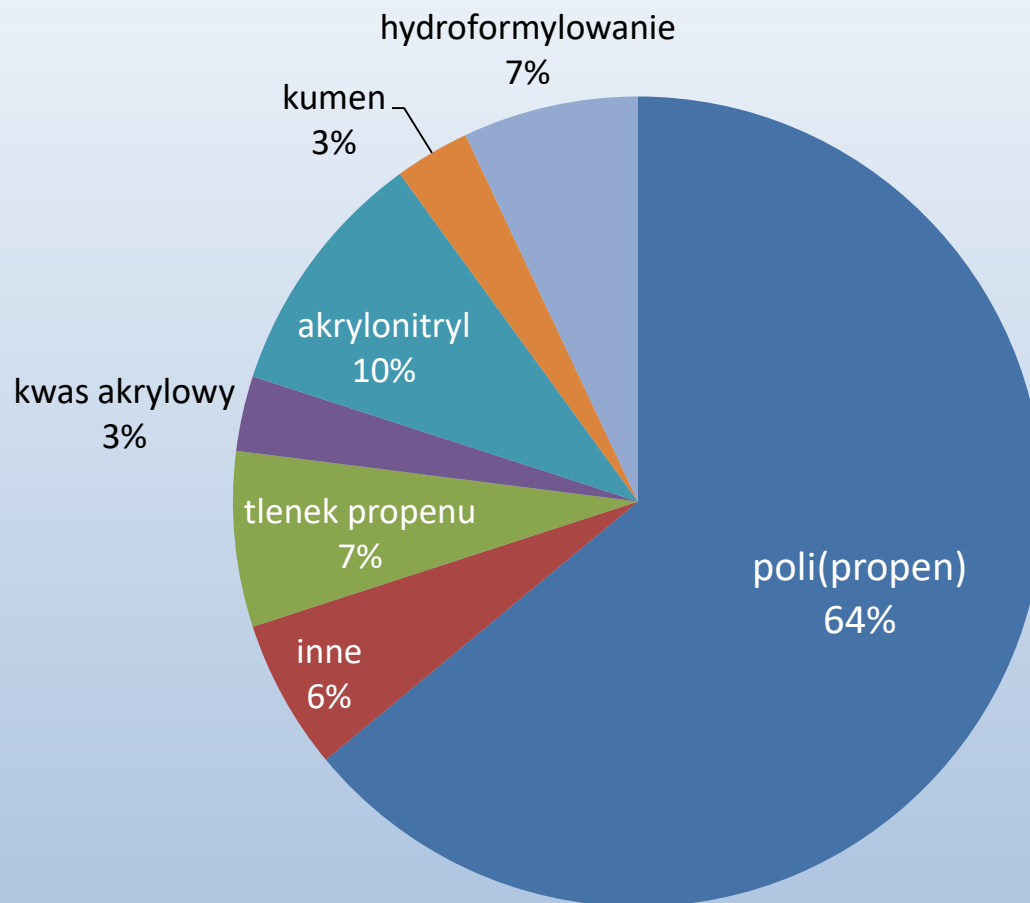
Trendy rynkowe: relacja ceny propenu do ceny etenu w zależności od rynku w ostatnich latach



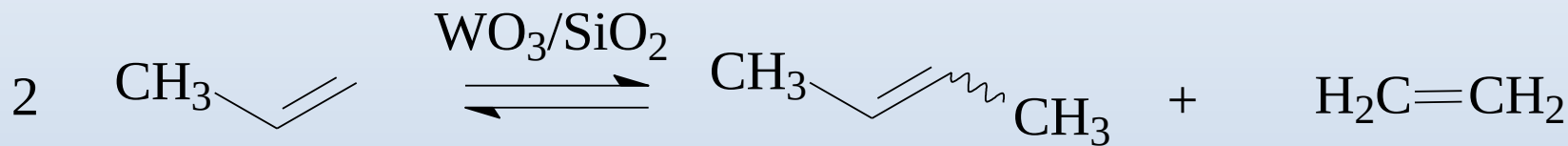
Globalny popyt na propen w 1970 roku



Globalny popyt na propen w 2004 roku



Trójolefinowy Proces Phillipsa (*Phillips Triolefin Process*)



pierwsze komercyjne zastosowanie metatezy olefin

polegał na syntezie wysokiej czystości etenu i 2-butenów z propenu, na który nie było wówczas dużego zapotrzebowania

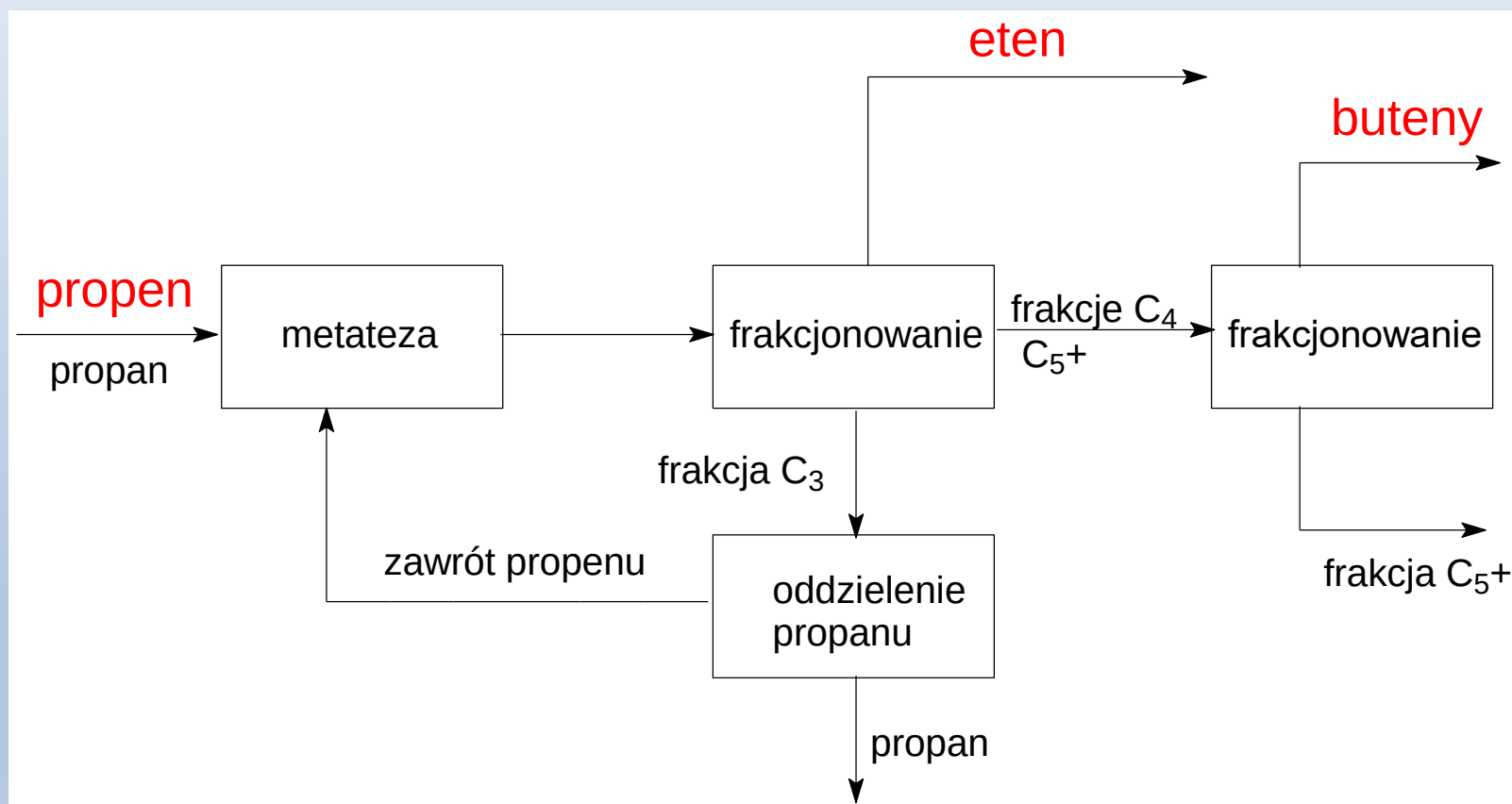
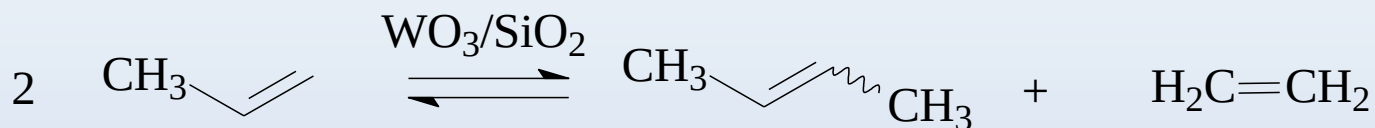
technologia opracowana przez Phillips Petroleum Co, USA

stosowany od 1966 do 1972 roku w Kanadzie

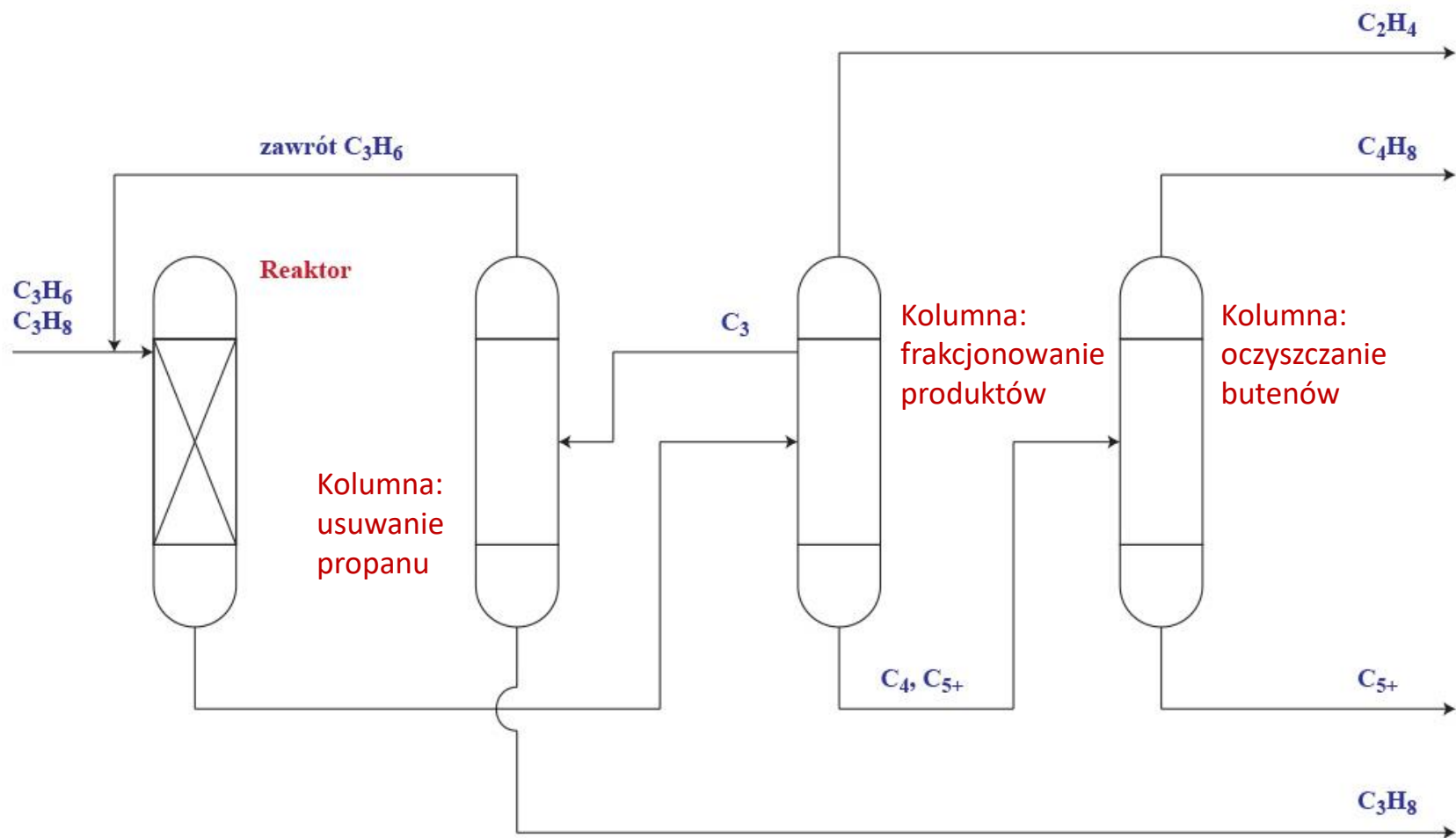
możliwości produkcyjne: 50 000 ton surowca/rok

propen pochodził z miejscowej instalacji do krakingu benzyn

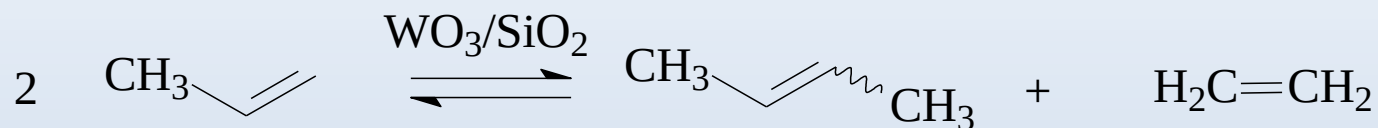
Schemat ideowy procesu Phillipsa



Uproszczony schemat technologiczny procesu Phillipsa



Charakterystyka Procesu Phillipsa



katalizator: WO_3/SiO_2 domieszkowany sodem w celu ograniczenia migracji wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$

temperatura: 350-420 °C, ciśnienie 30-35 bar

stopień przemiany: ok. 40%

selektywność: >95%

nieprzereagowany propen był zawracany do reaktora

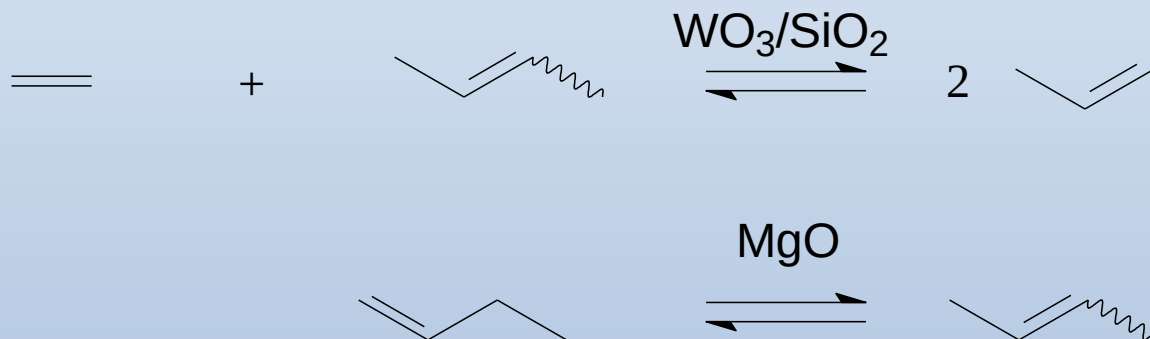
z 2-butenów można otrzymać 1-buten (komonomer w syntezie polietylenu)

jako surowiec można było wykorzystywać mieszaninę propenu i propanu

wyłączony ze względów ekonomicznych w 1972 roku : wzrost popytu i cen propenu

Olefins Conversion Technology (OCT)

polega na syntezie wysokiej czystości propenu z etenu i butenów
w trakcie procesu będą dwie reakcje (w jednym reaktorze, nieruchome
złożenie katalizatora):

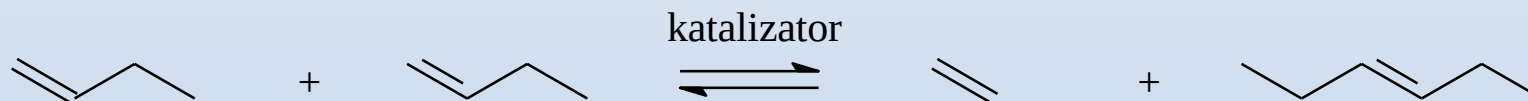


buteny mogą być otrzymywane z dimeryzacji etenu (katalizator Ni) lub
bezpośrednio z pirolizy węglowodorów

Reakcje uboczne w procesie OCT



1-buten + 2-buten = propen + 2-penten

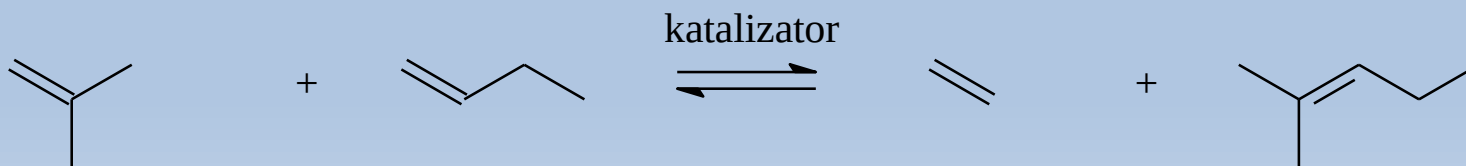


1-buten + 1-buten = eten + 3-heksen

w przypadku obecności izobutenu w surowcu

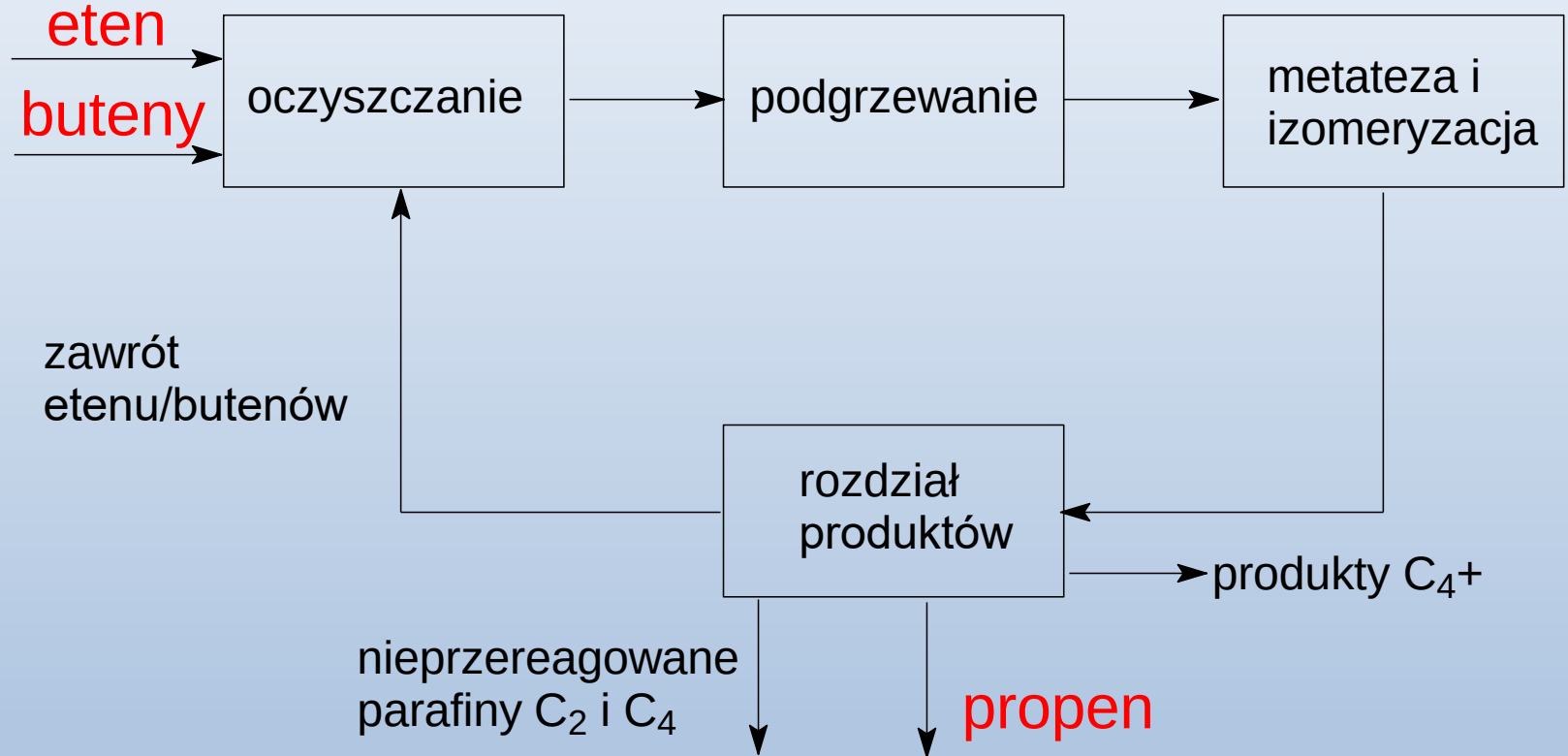


izobuten + 2-buten = propen + 2-metylo-2-buten

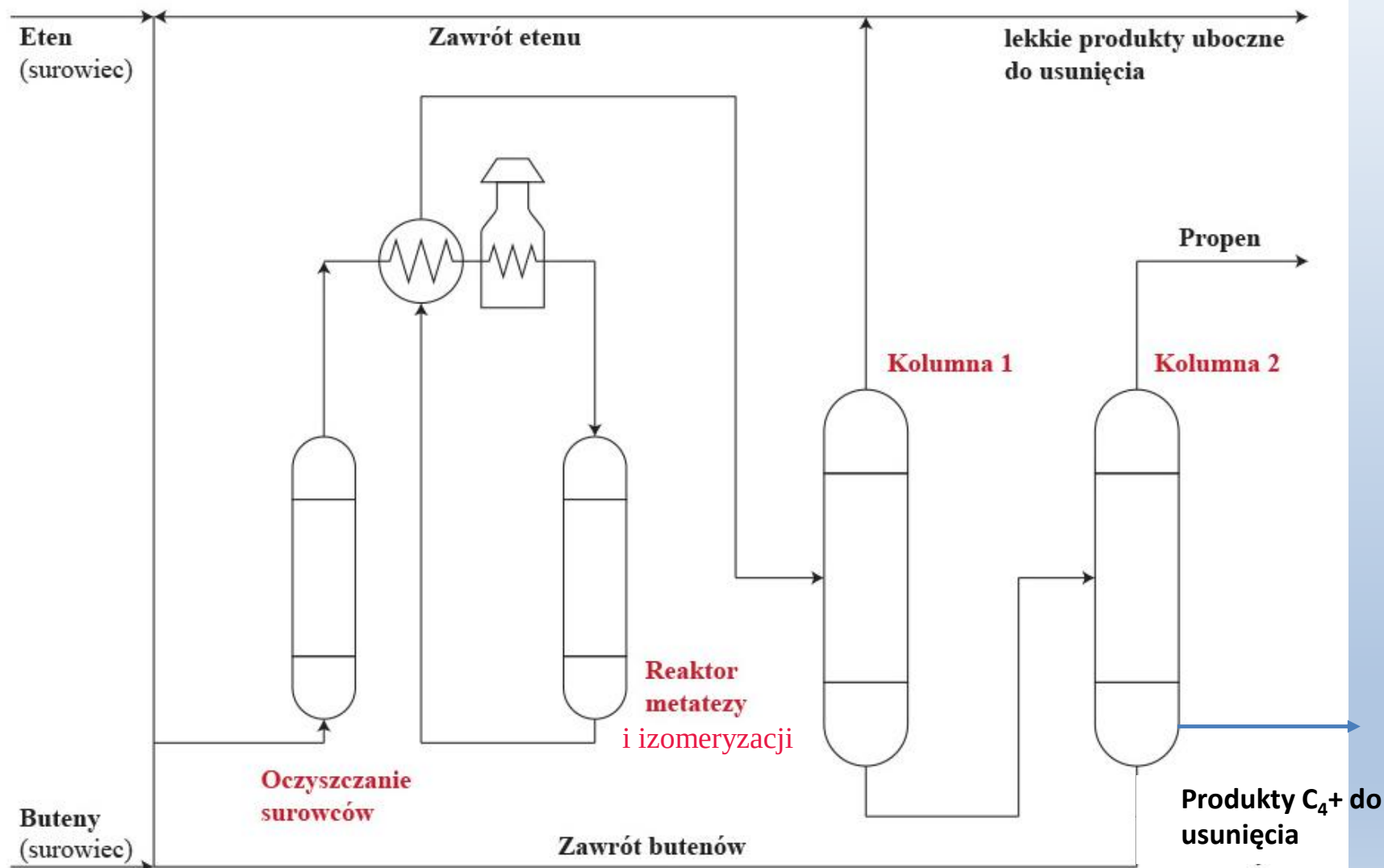


izobuten + 1-buten = eten + 2-metylo-2-penten

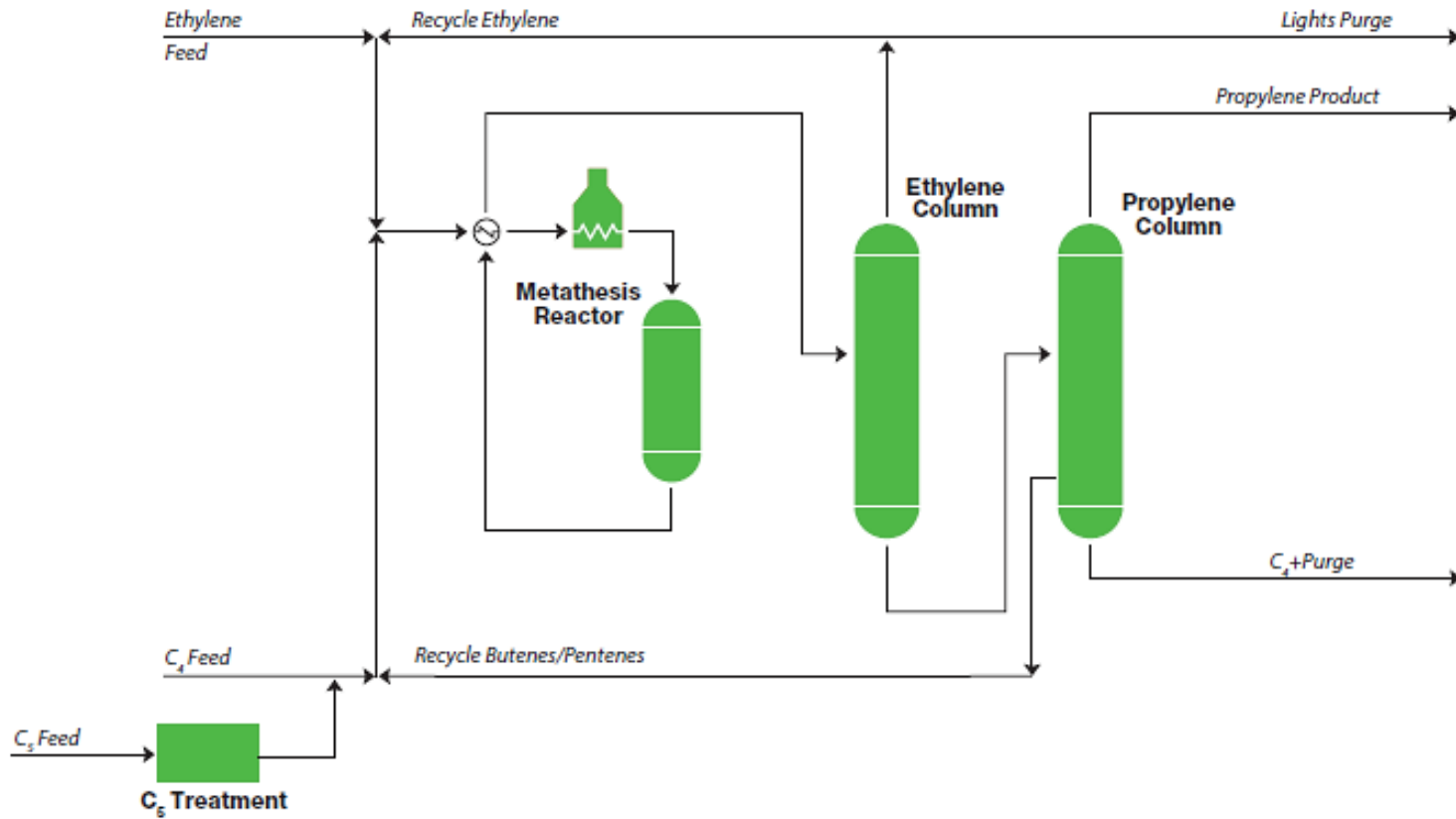
Schemat ideowy procesu OCT



Uproszczony schemat technologiczny procesu OCT



Proces OCT zasilany olefinami C₅



Charakterystyka procesu OCT

katalizator: $\text{WO}_3/\text{SiO}_2 + \text{MgO}$

temperatura $> 260\text{ }^\circ\text{C}$, ciśnienie 30-35 bar

konwersja butenu $> 60\%$

propen powstaje z selektywnością $> 90\%$

katalizator wymaga okresowej regeneracji w strumieniu N_2 /powietrze ze względu na powstawanie małych ilości koksu

powstaje propen wysokiej czystości, który można wykorzystać do syntezy polimerów

jako surowiec mogą być stosowane wyłącznie buteny (bez etenu): otrzymuje się wtedy eten, propen i 1-heksen (w wyniku izomeryzacji powstającego 3-heksenu)

Zalety procesu OCT

Instalacja OCT jest zwykle integrowana z kompleksem rafineryjnym/petrochemicznym w celu zwiększenia produkcji propenu; można uzyskać stosunek propen/eten powyżej 1.0; według firmy Lummus Global, ok. 6% światowej produkcji propenu pochodzi z instalacji OCT (dane z 2010 roku)

pozwała na optymalizację uzyskiwanych ilości etenu, propenu i butenów zależnie od aktualnych cen i popytu na rynku

może pracować w oparciu o surowce różnej jakości, np. rozcieńczony eten z procesu FCC, podobnie surowiec C_4 może zawierać butany, które nie ulegają przemianom w warunkach procesu

nie wymaga kosztownej aparatury do rozdzielania propenu od propanu ponieważ surowce C_2 i C_4 zawierają tylko nieznaczne ilości propanu, a w trakcie procesu nie powstaje propan

Instalacje OCT na świecie



według materiałów promocyjnych firmy *Lummus Global, a CB&I Company*

Instalacja OCT w Płocku

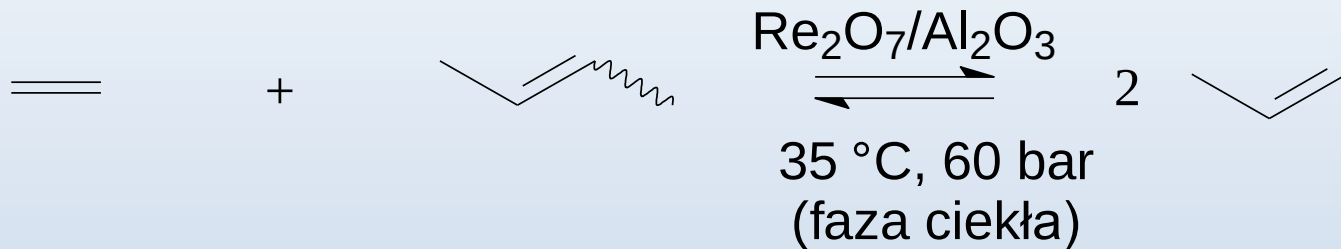
PKN ORLEN i ELEKTROBUDOWA podpisały dziś umowę na projektowanie, dostawy oraz budowę w systemie „pod klucz” Instalacji Metatezy w Zakładzie Produkcyjnym w Płocku (...).

Instalacja Metatezy powstanie na terenie Zakładu Produkcyjnego w Płocku i będzie wytwarzała propen o jakości polimerowej. Obecny nominalny wolumen produkcji w tym zakresie wynosi 450 tys. ton. Inwestycja podniesie moce wytwórcze do poziomu 550 tys. ton rocznie. Zakończenie budowy oraz uruchomienie instalacji planowane jest w drugiej połowie 2018 roku. Instalacja metatezy powstanie na bazie licencji zakupionej przez Koncern od firmy Lummus Technology Inc. z grupy CB&I (...).

Komunikat prasowy PKN Orlen (01-08-2016)

Budowę zakończono w kwietniu 2019 roku ...

Proces Meta-4



opracowany przez *Institut Francais du Petrole* i *Chinese Petroleum Company* z Tajwanu

ta sama reakcja chemiczna jak w procesie OCT, inny katalizator i inne warunki procesu

dzięki łagodnym warunkom reakcji powstają małe ilości koksu na katalizatorze

Proces Meta-4

reaktor z katalizatorem kontaktowym przemieszczającym się w przeciwnym kierunku
aktywność katalizatora spadała wraz z jego przemieszczaniem się w dół reaktora,
dlatego wymagał regeneracji, część katalizatora była okresowo usuwana z
reaktora i regenerowana w oddzielnym aparacie

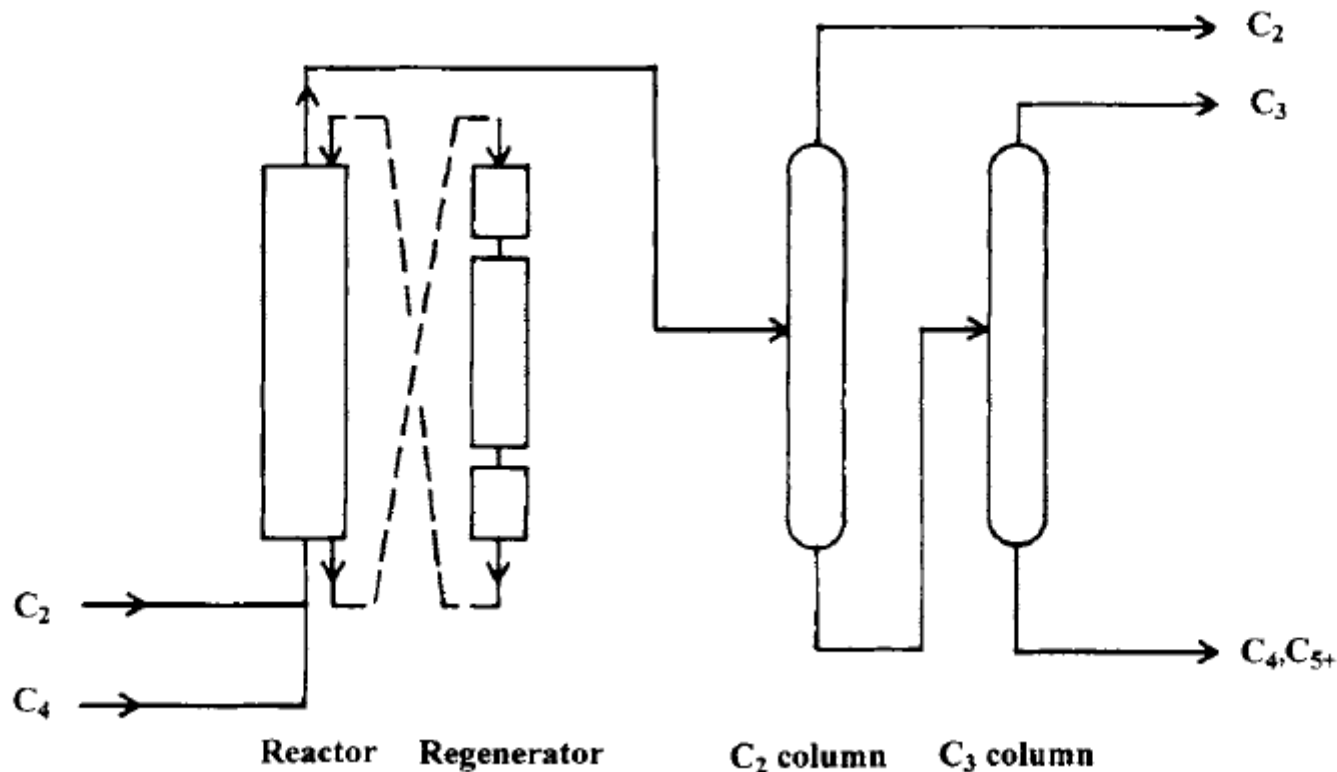
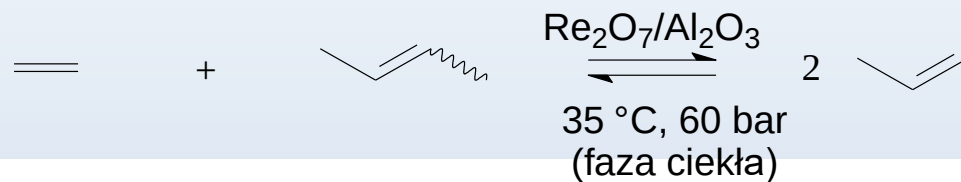
konwersja: 63%

eten i buteny były zawracane do reaktora

katalizator $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ jest bardzo wrażliwy na zanieczyszczenia, dlatego
proces wymaga kosztownego oczyszczania surowców

zbudowano instalację w skali pilotowej, która działała w latach 1988-1990

Uproszczony schemat technologiczny procesu Meta-4



ekonomicznie nie jest konkurencyjny w stosunku do OCT i nie został dotychczas uruchomiony na skalę przemysłową (dane do kwietnia 2012)

Propen i metateza: podsumowanie

