

Przemysłowe zastosowania metatezy olefin

Dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

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

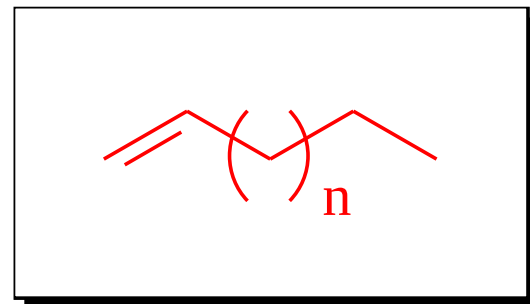
Email: wbuch@ch.pw.edu.pl

Tel.: 22 234 5150

Konsultacje: czwartki, godz. 12-14

α -Olefiny (liniowe α -olefiny)

C_nH_{2n} ($n = 4$ do powyżej 20)



główne zastosowania:

- olefiny C_4 do C_8 : komonomery stosowane w syntezie polietylenu niskiej gęstości (LLDPE), około 40% rynku
- poli- α -olefiny, głównie 1-decen, stosowane do otrzymywania syntetycznych smarów, około 10% rynku
- olefiny C_{12} i C_{14} (zakres detergentowy): substraty do syntezy alkoholi w reakcjach hydroformylowania i uwodornienia, alkohole wykorzystuje się głównie do otrzymywania detergentów, około 20% rynku
- olefiny C_{16} i dłuższe mają liczne zastosowania, głównie w syntezie smarów, środków powierzchniowo czynnych, substancji zmniejszających tarcie

α -olefiny (liniowe α -olefiny) C_nH_{2n}

metody otrzymywania do 1970 roku:

kraking termiczny stałych węglowodorów

halogenowanie węglowodorów nasyconych i eliminacja HCl

obecnie α -olefiny otrzymuje się głównie w wyniku kontrolowanej oligomeryzacji etenu

rynek α -olefin jest zdominowany przez trzy firmy:

1. **Shell Chemicals**: cały zakres, proces *SHOP*
2. **Chevron Phillips Chemical**: cały zakres, proces *CP Chemicals (Gulf)*
3. **Ineos**: głównie krótsze olefiny, proces *Ethyl Corporation*

firma **Sasol** (RPA) pozyskuje α -olefiny w zakresie komonomerów z produktów syntezy Fischera-Tropscha

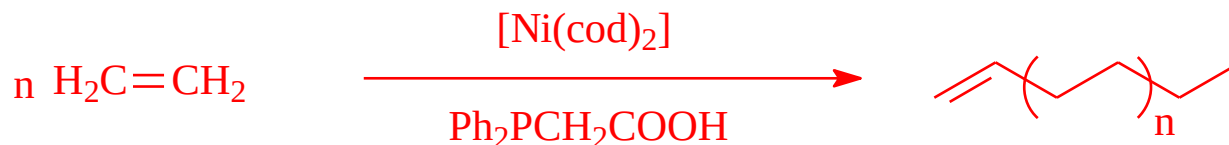
najszybciej rozwija się rynek w zakresie komonomerów, dlatego są uruchamiane

procesy, w których selektywnie powstają olefiny o wąskim zakresie mas (trimeryzacja, tetrameryzacja etenu)

Shell Higher Olefins Process (SHOP)

Badania nad syntezą olefin prowadzono w firmie Shell od połowy lat 60-ych ubiegłego wieku. W tym czasie było duże zapotrzebowanie na liniowe α -olefiny w zakresie detergentowym (C_{12} - C_{18}) jako substraty do reakcji hydroformylowania. Była też potrzeba zagospodarowania dużych ilości etylenu otrzymywanych w instalacjach pirolizy.

W tym czasie były już znane katalizatory Zieglera-Natty do polimeryzacji etylenu. Przełomowe okazało się doświadczenie (1968):

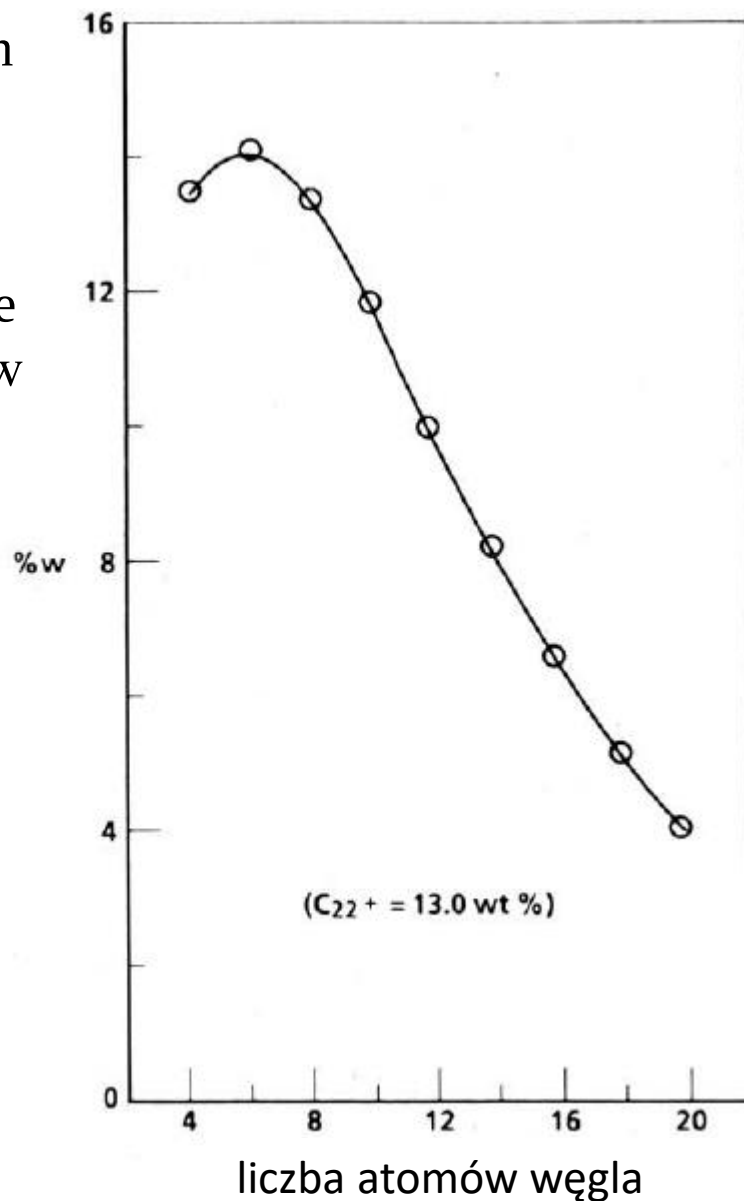


Tylko ok. 40-50% olefin było w pożądanym zakresie C_{12} - C_{18} .

Wtedy pojawił się pomysł wykorzystania izomeryzacji (migracji wiązania podwójnego) i metatezy do zagospodarowania cięższych i lżejszych frakcji.

Produkcję rozpoczęto w 1979 roku (Geismar, USA).

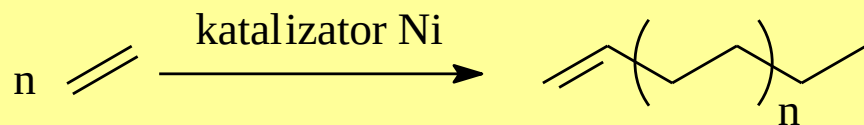
Skład % (masowe) α -olefin powstających w wyniku oligomeryzacji etenu; udział liniowych α -olefin wynosi ok. 90-98% (maleje ze wzrostem liczby atomów węgla)



E. F. Lutz, *J. Chem. Educ.*
63 (1986) 202.

Shell Higher Olefins Process (SHOP)

polega na kontrolowanej oligomeryzacji etenu w obecności katalizatora Ni do liniowych α -olefin, które są rozdzielane na frakcje i trafiają do sprzedaży lub są poddawane dalszym reakcjom (izomeryzacja i metateza) aż do uzyskania produktów o pożądanej długości łańcucha



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

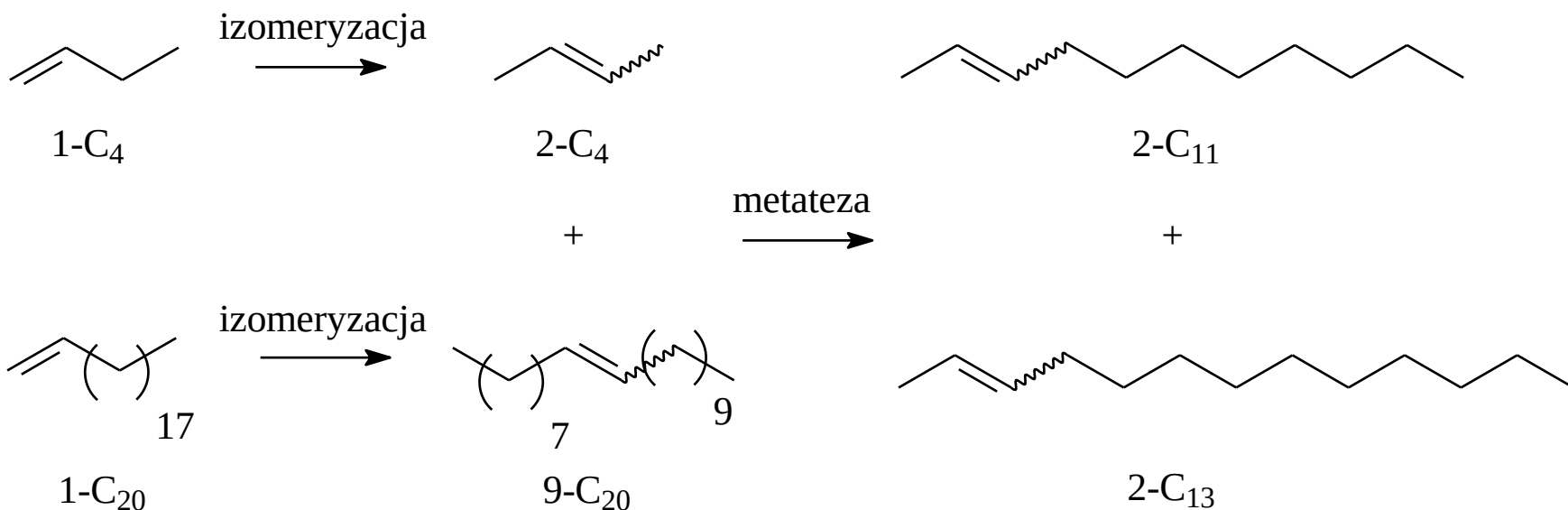
$\text{C}_4 - \text{C}_6$: ok. 40%

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

C_{18} i wyższe: ok. 20%

Shell Higher Olefins Process (SHOP)

frakcje α -olefin, na które nie ma zapotrzebowania na rynku są poddawane izomeryzacji do wewnętrznych olefin a następnie metatezie aż do uzyskania olefin o pożądanej długości łańcucha

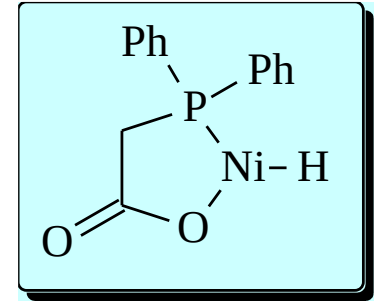


Shell Higher Olefins Process (SHOP)

trzy reakcje chemiczne:

1. **oligomeryzacja** etenu: homogeniczny katalizator Ni

polarny rozpuszczalnik (1,4-butandiol), 90 - 100 °C, 100 - 110 bar,
produkty nie mieszają się z rozpuszczalnikiem, dlatego katalizator jest
odzyskiwany po reakcji



2. **izomeryzacja** (migracja wiązania podwójnego) α -olefin od wewnętrznych olefin
katalizator: potas lub inny zasadowy metal/tlenek metalu na nośniku

warunki: 100 - 125 °C, 10 bar

3. **metateza**:

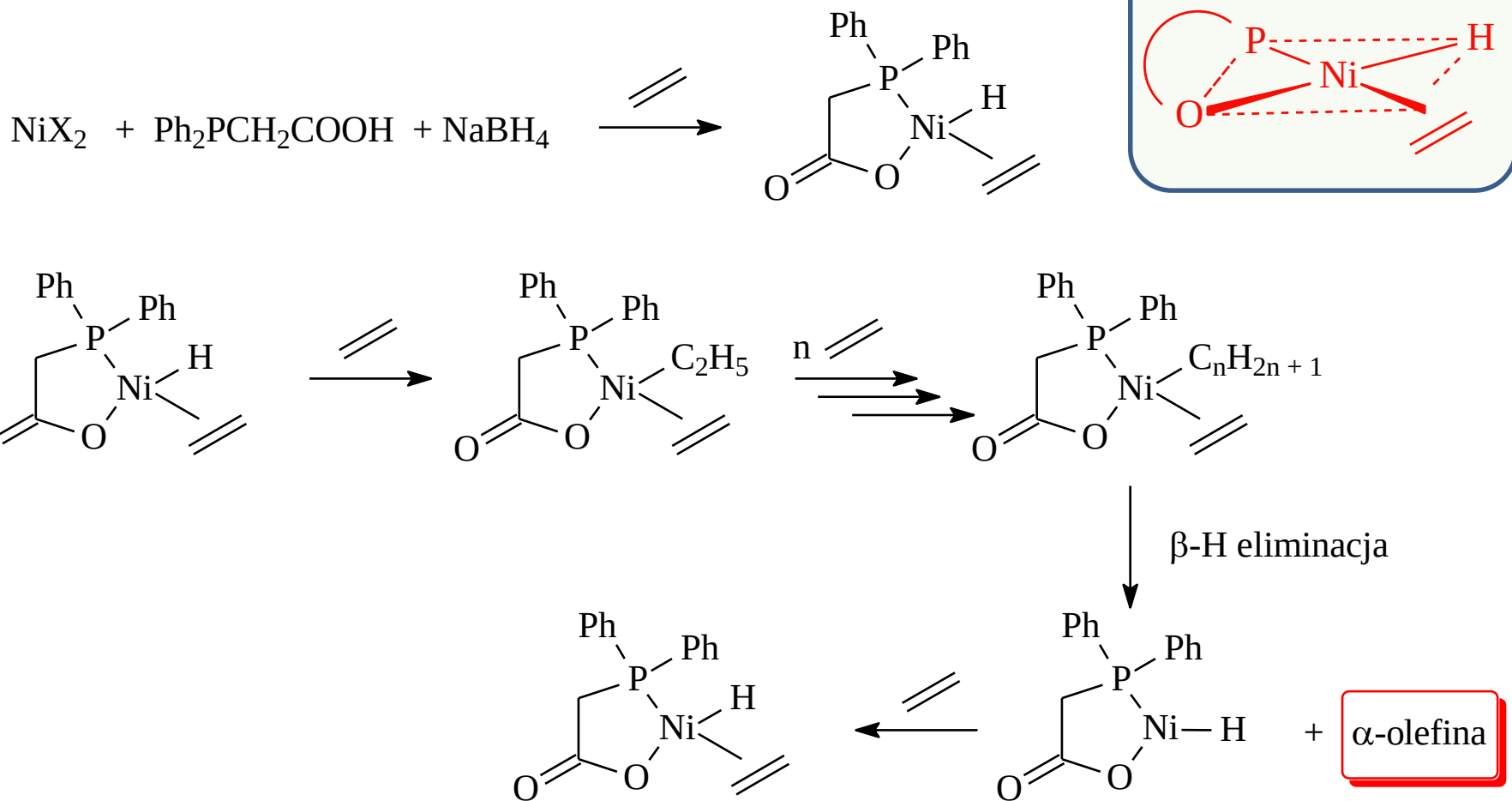
katalizator: sól Mo (molibdenian kobaltu) osadzona na Al_2O_3

warunki: 100 - 125 °C, 10 bar

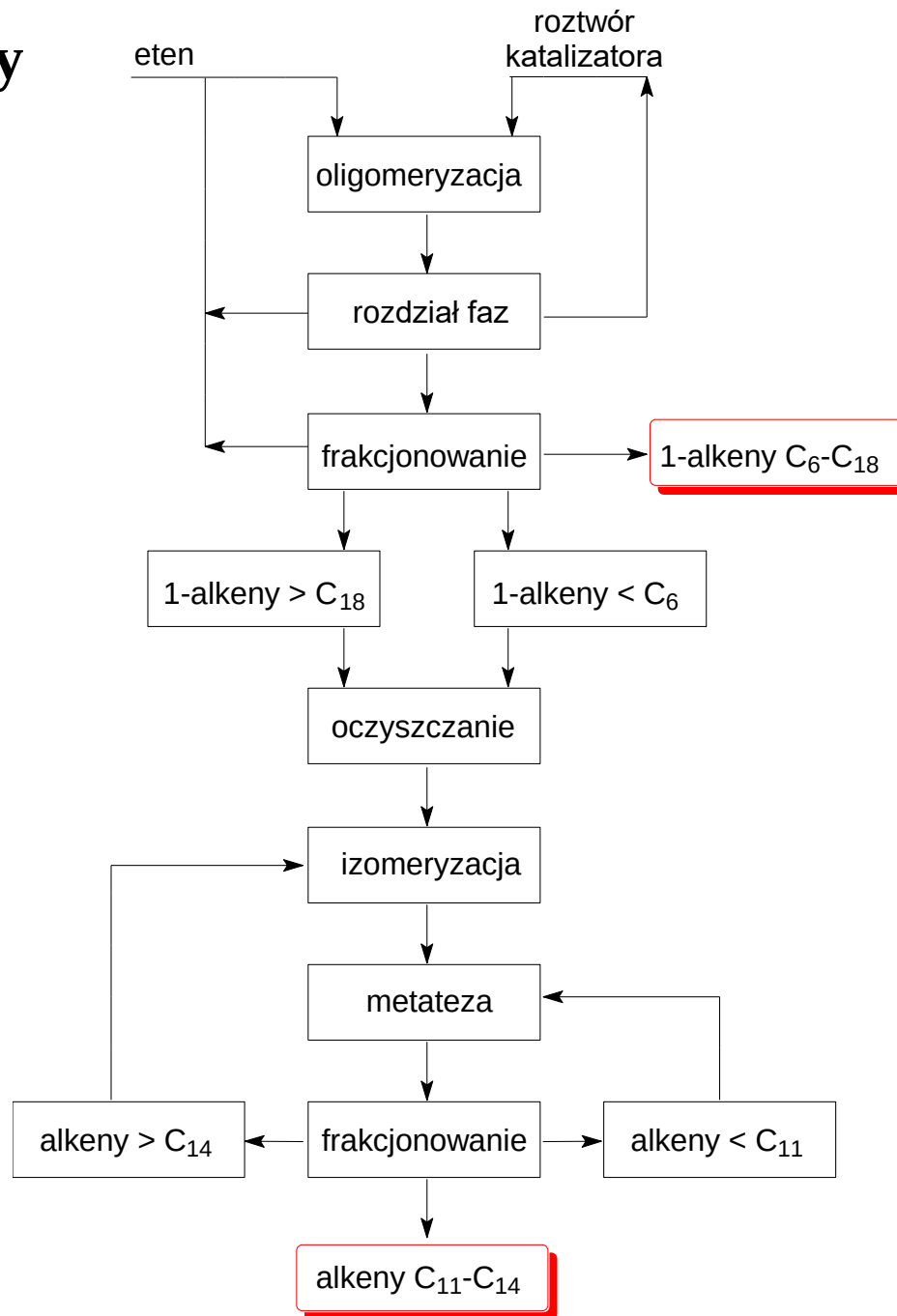
*w wyniku izomeryzacji i metatezy powstaje ok. 10-15% wewnętrznych olefin w
zakresie C_{11} - C_{14} , pozostałe olefiny są zawracane*

Shell Higher Olefins Process (SHOP)

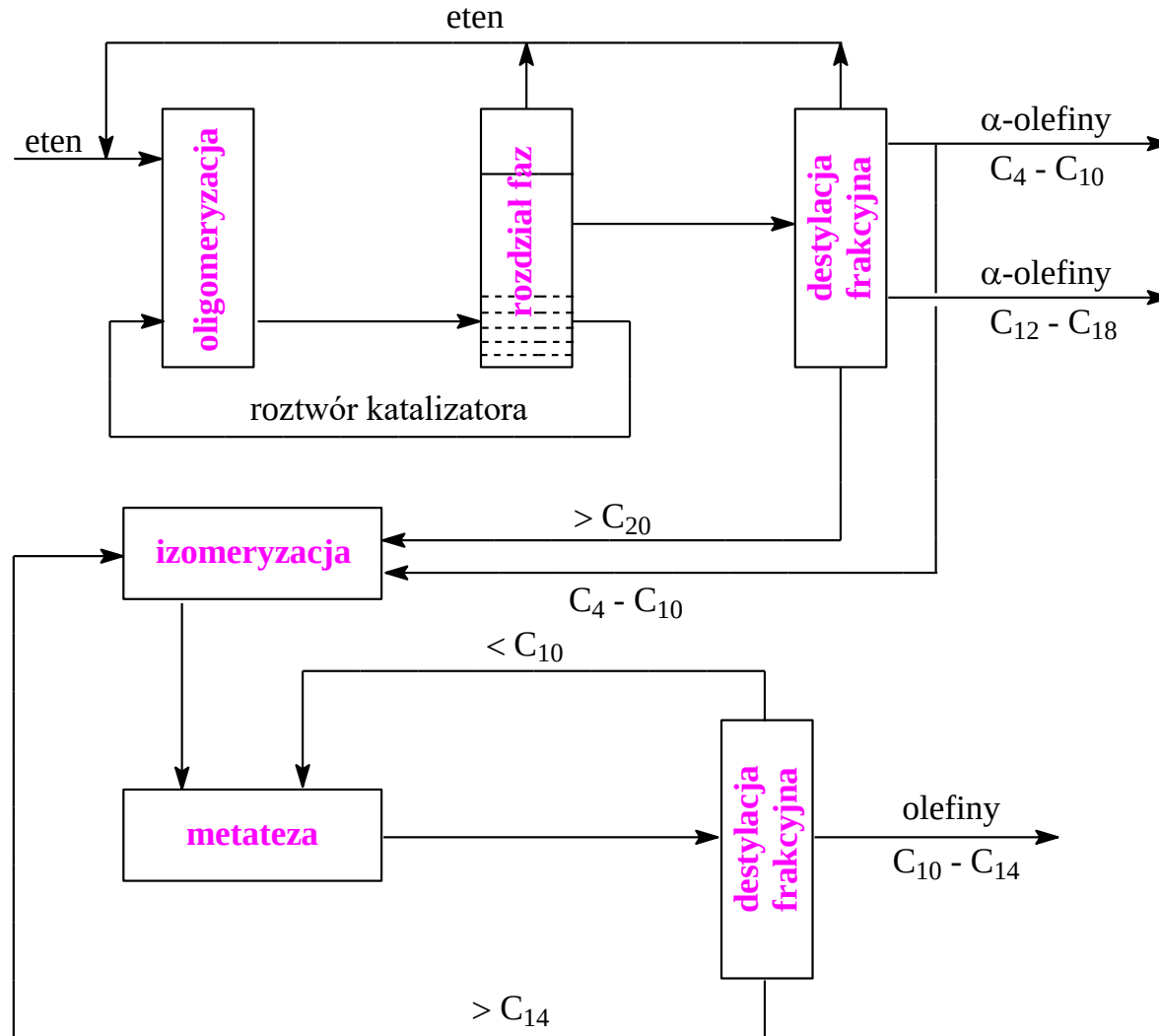
mechanizm oligomeryzacji etenu



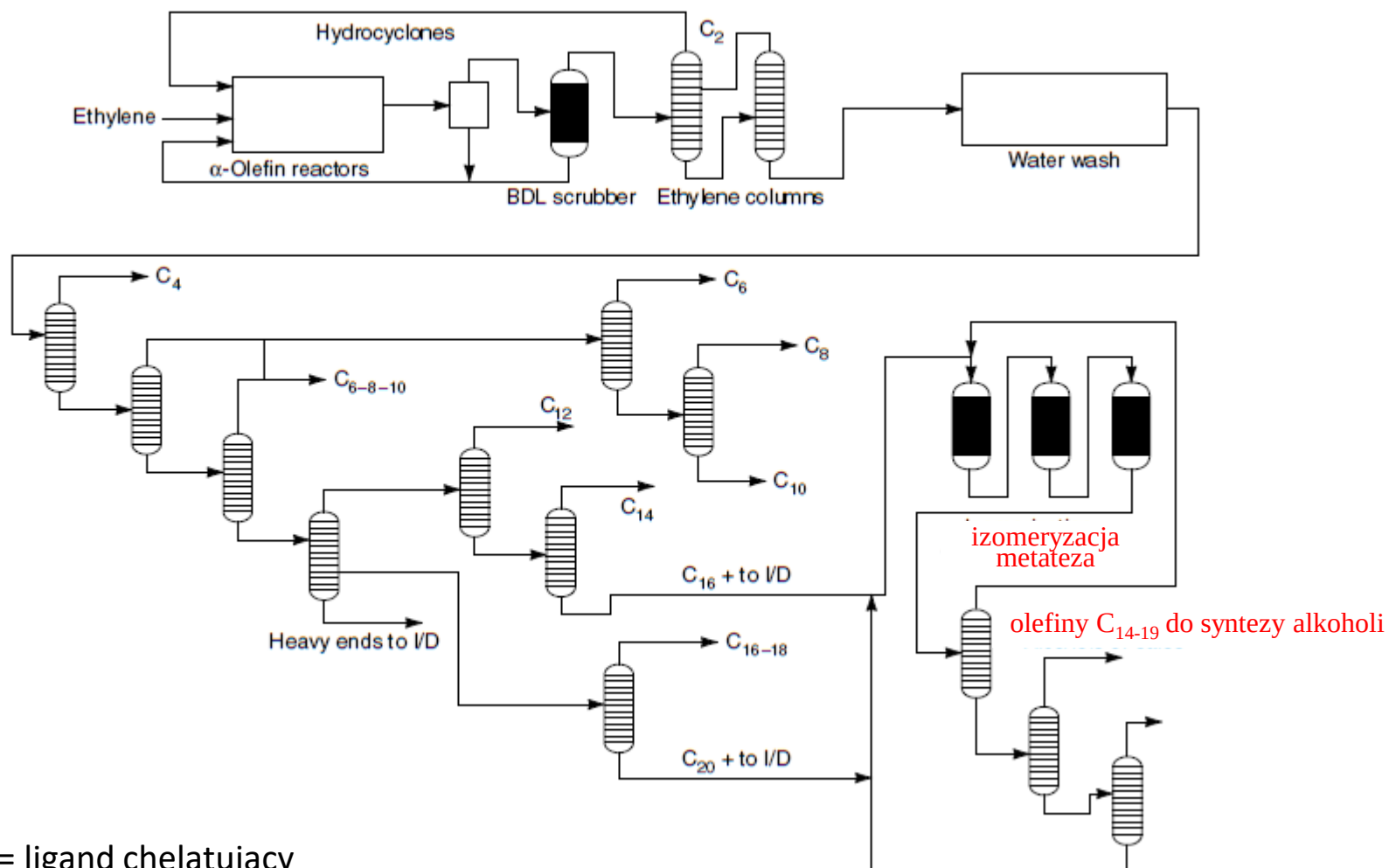
Schemat ideowy procesu SHOP



Schemat ideowy procesu SHOP



Uproszczony schemat technologiczny procesu SHOP



BDL = ligand chelatujący
(bidentate ligand)

Shell Higher Olefins Process (SHOP)

produkcja: 1,3 mln ton rocznie (2018) + 425 tys. ton w 2019

pieć instalacji: cztery w Geismar, Luizjana, USA (rozbudowa w latach 2016-2018) i jedna w Stanlow, W. Brytania

w roku 2012 firmy Shell i Qatar Petroleum ogłosiły, że zbudują instalację SHOP w kompleksie petrochemicznym w Katarze o zdolnościach produkcyjnych 200 tys. ton/rok

zalety: elastyczność pod względem otrzymywanych produktów: powstają liniowe terminalne i liniowe wewnętrzne monoolefiny różnych długości, które mogą być rozdzielone na indywidualne składniki lub frakcje zależnie od potrzeb rynku

ze względu na zmiany na rynku α -olefin od lat 1960 do dzisiaj w planowanej instalacji SHOP w Katarze nie będzie etapu izomeryzacji/metatezy

Shell Higher Olefins Process (SHOP)

olefiny otrzymywane w procesie SHOP są sprzedawane pod handlową nazwą NEODENE®

są rozdzielane przez destylację na indywidualne składniki (np. 1-buten, 1-heksen) lub na frakcje o zmiennych zakresach składu, zależnie od potrzeb rynku znajdują zastosowania między innymi jako:

- ☐ komonomery w polimeryzacji etenu (HDPE, LLDPE)
- ☐ syntetyczne smary (po oligomeryzacji)
- ☐ dodatki do paliw
- ☐ substraty do syntezy detergentów i środków higieny (przede wszystkim jako pierwszorzędowe alkohole i ich pochodne)
- ☐ dodatki zwiększające wydobycie ropy naftowej ze złóż
- ☐ plastyfikatory