

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

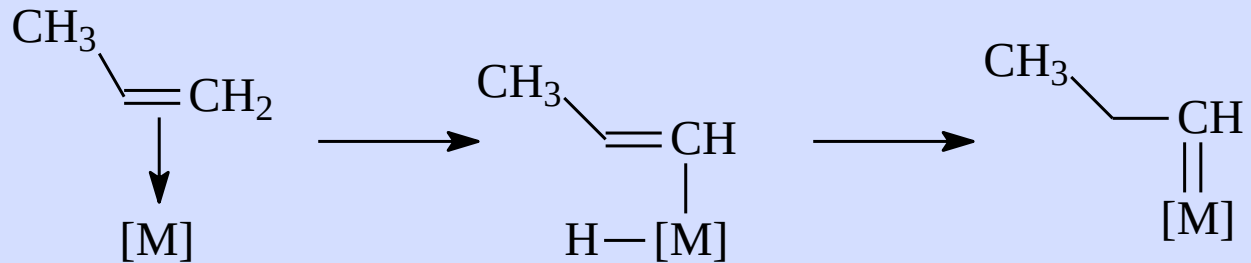
Tel.: 22 234 5150

Konsultacje: czwartki, godz. 12-14

Heterogeniczne katalizatory metatezy: w jaki sposób z tlenków metali przejściowych na nośnikach powstają kompleksy karbenowe?

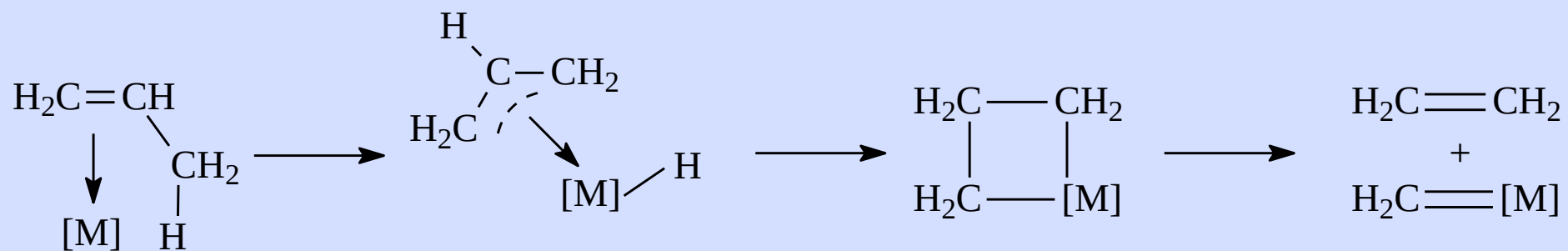
- migracja 1,2-wodoru
- mechanizm π -allilowy
- protonowanie przy udziale grup OH
- mechanizm pseudo reakcji Wittiga

Migracja 1,2-wodoru

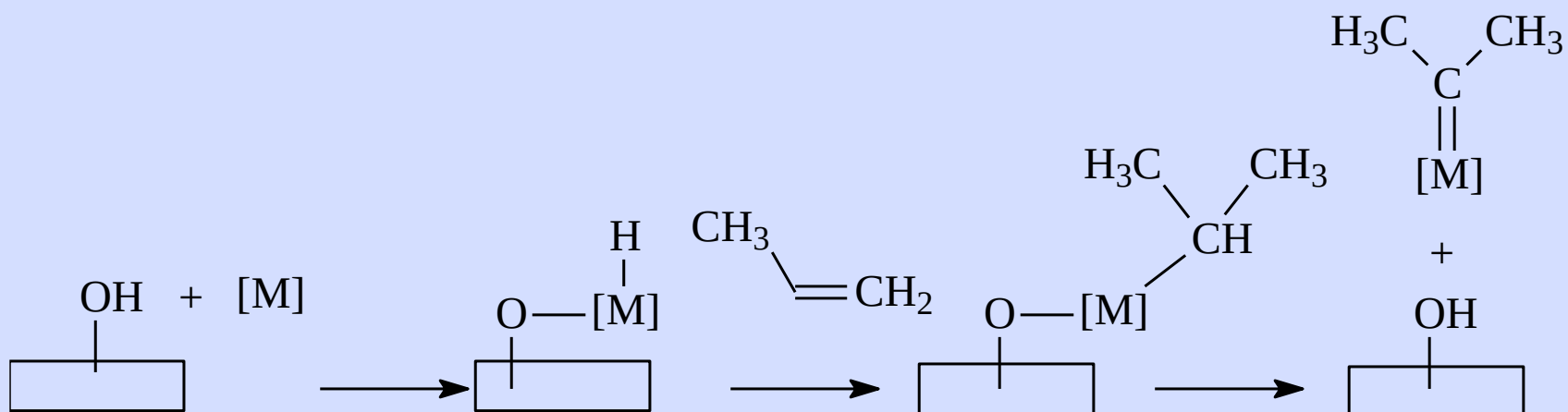


[M] oznacza jon metalu z ligandami na powierzchni nośnika

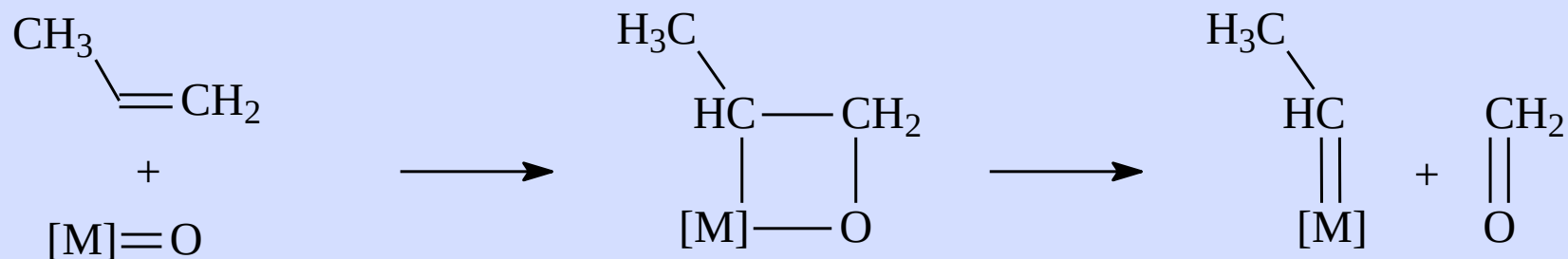
Mechanizm π -allilowy



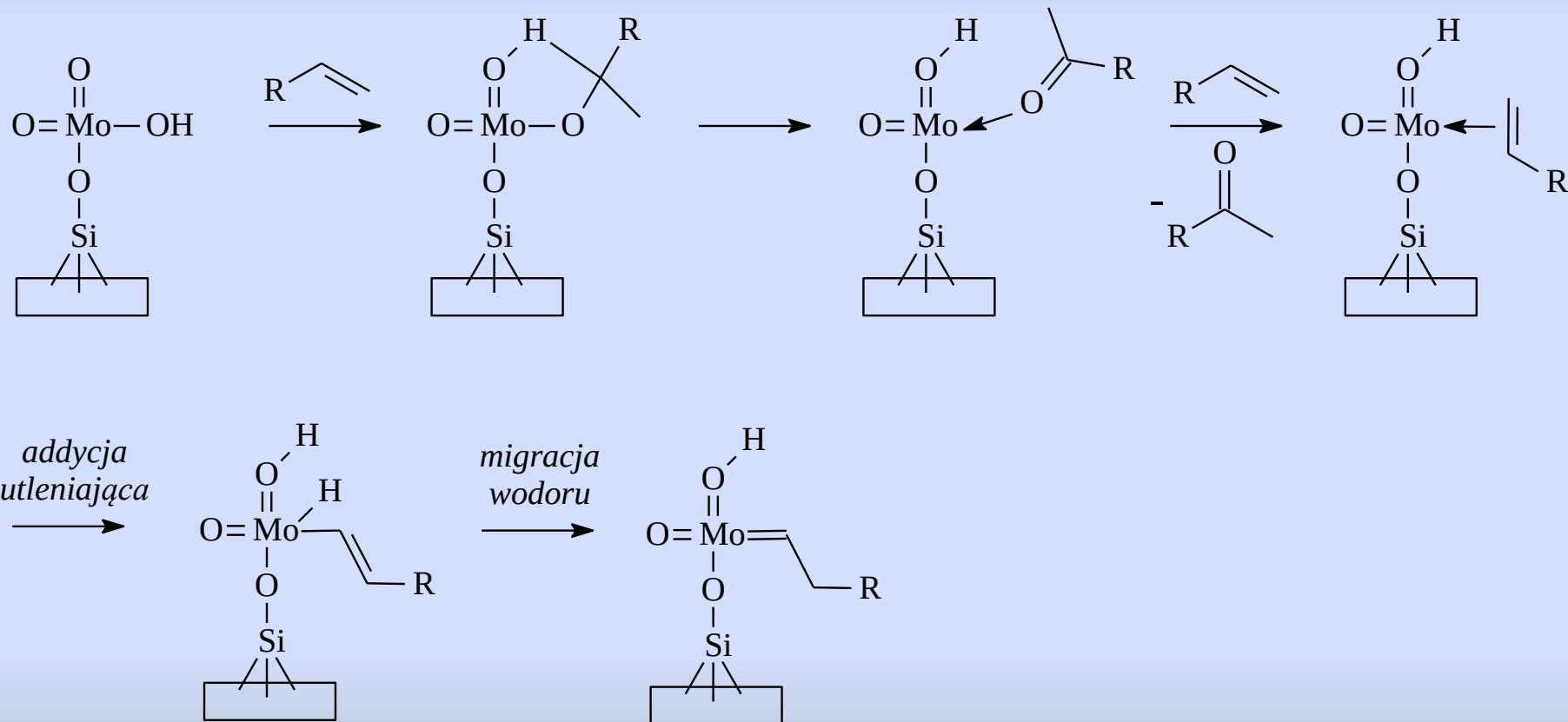
Protonowanie przy udziale grup OH



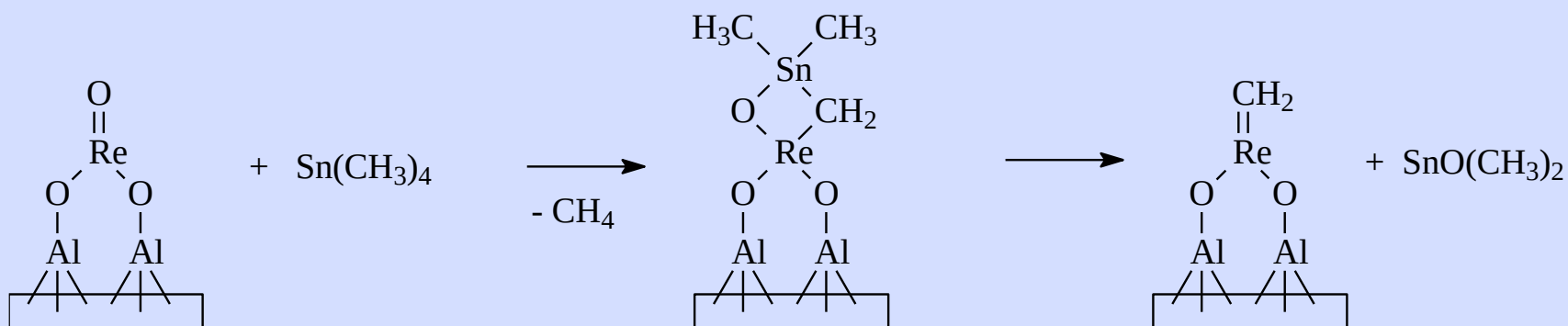
Mechanizm pseudo reakcji Wittiga



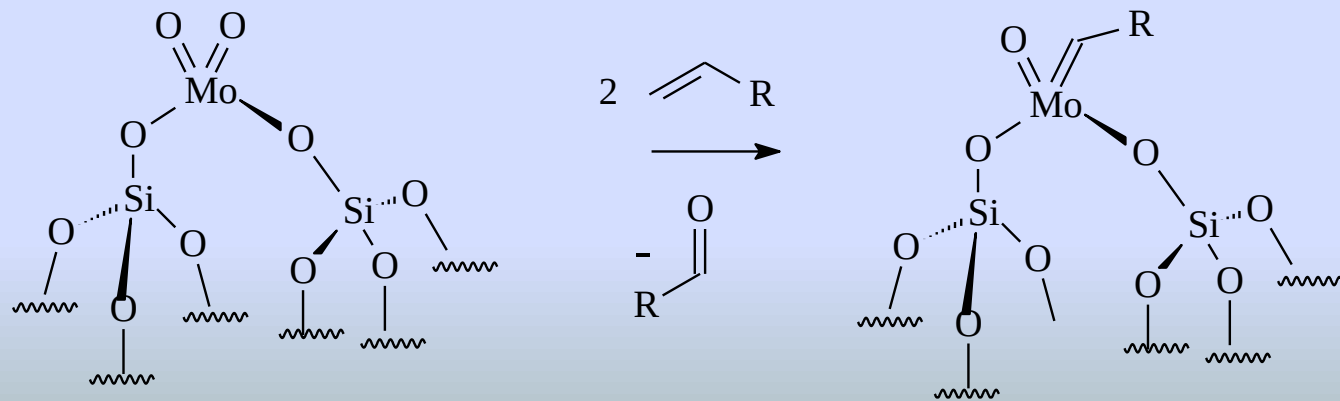
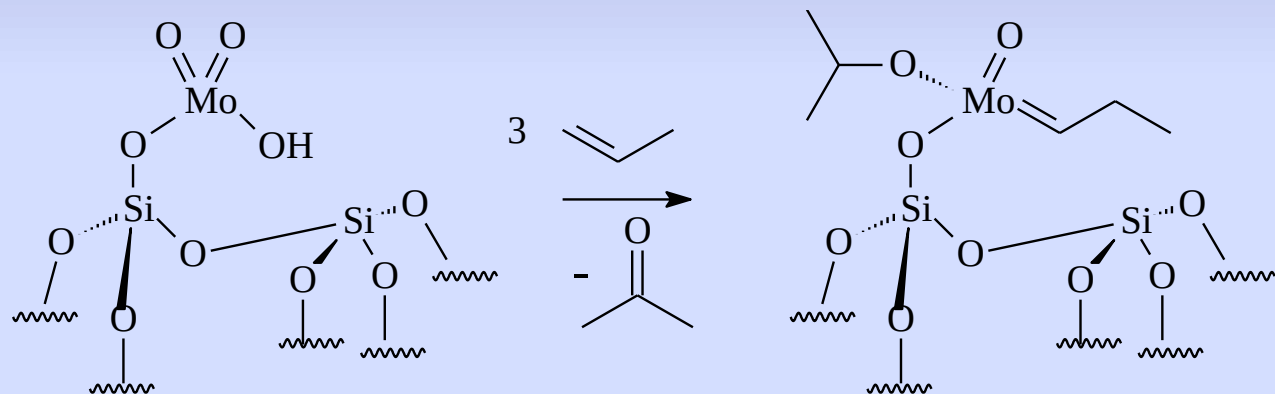
Postulowany mechanizm tworzenia karbenów na powierzchni tlenku krzemu



Postulowany mechanizm tworzenia karbenów na powierzchni tlenku glinu w obecności związków cyny

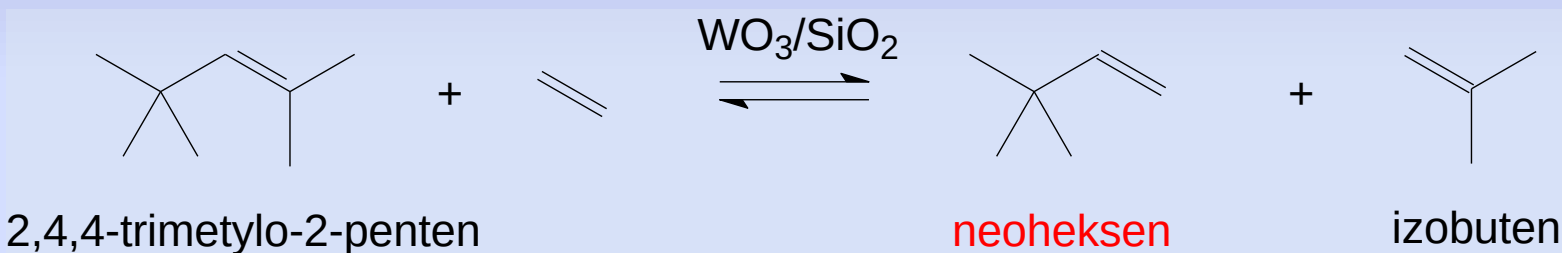


Proponowane modele przemysłowych katalizatorów metatezy (2016)

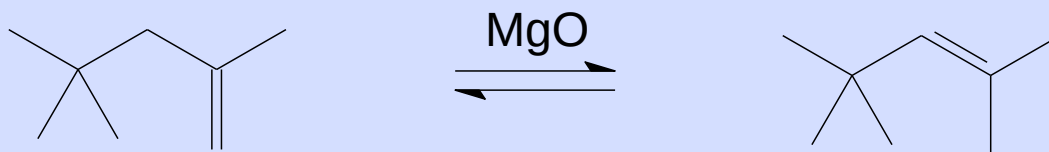


Synteza neoheksenu z zastosowaniem metatezy olefin

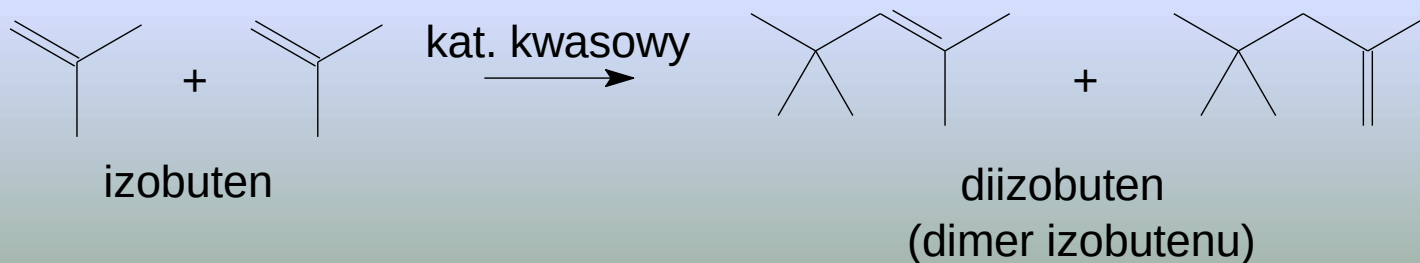
etenoliza 2,4,4-trimetylo-2-pentenu



izomeryzacja 2,4,4-trimetylo-1-pentenu

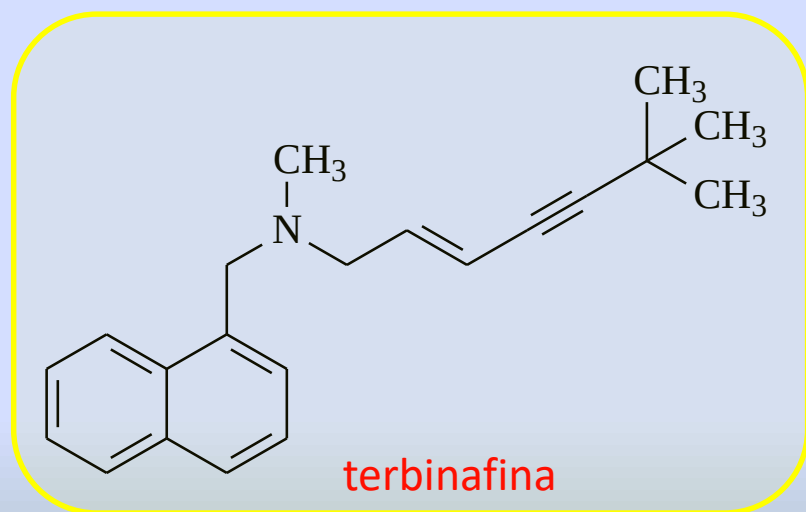
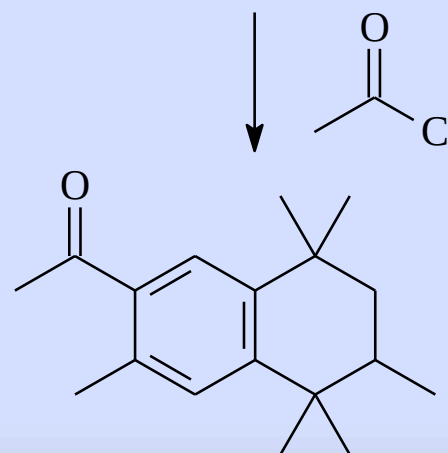
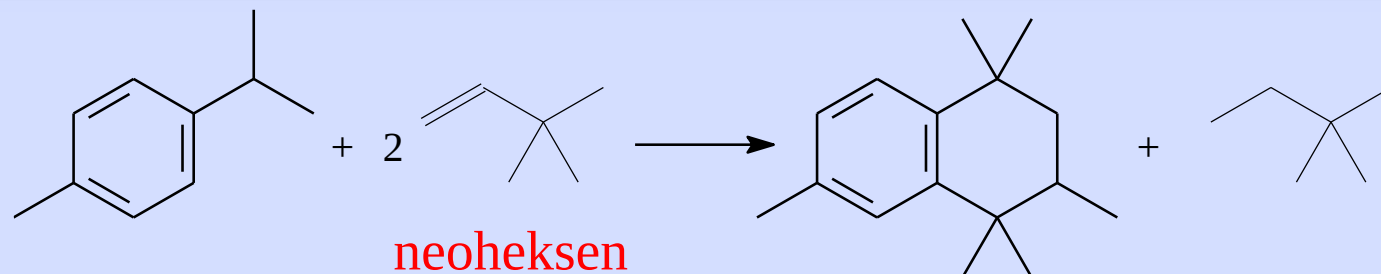


dimeryzacja izobutenu



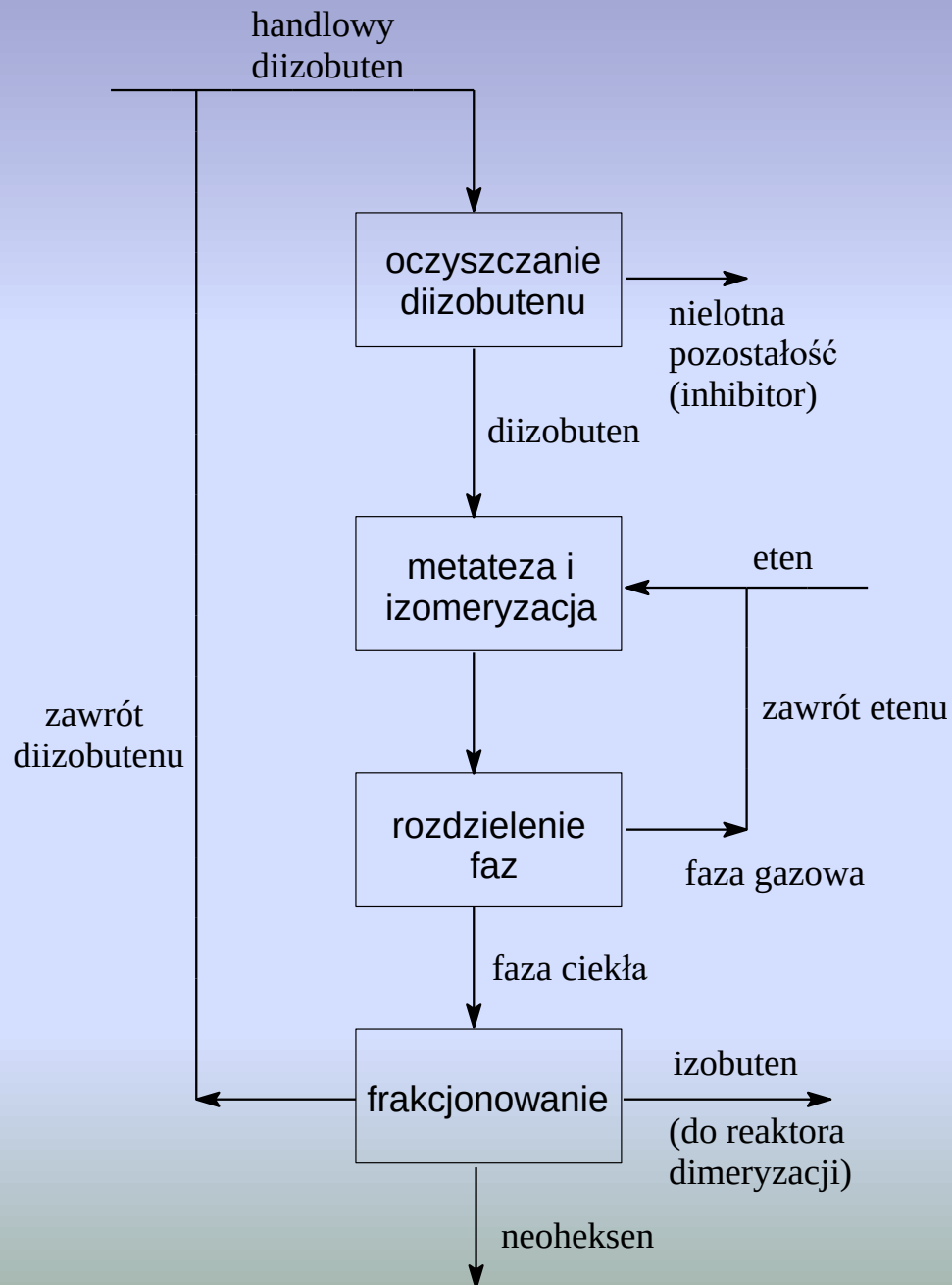
Zastosowania neoheksenu (3,3-dimetylo-1-butenenu)

neoheksen jest półproduktem w syntezie substancji zapachowych i przeciwgrzybiczych (terbinafina)

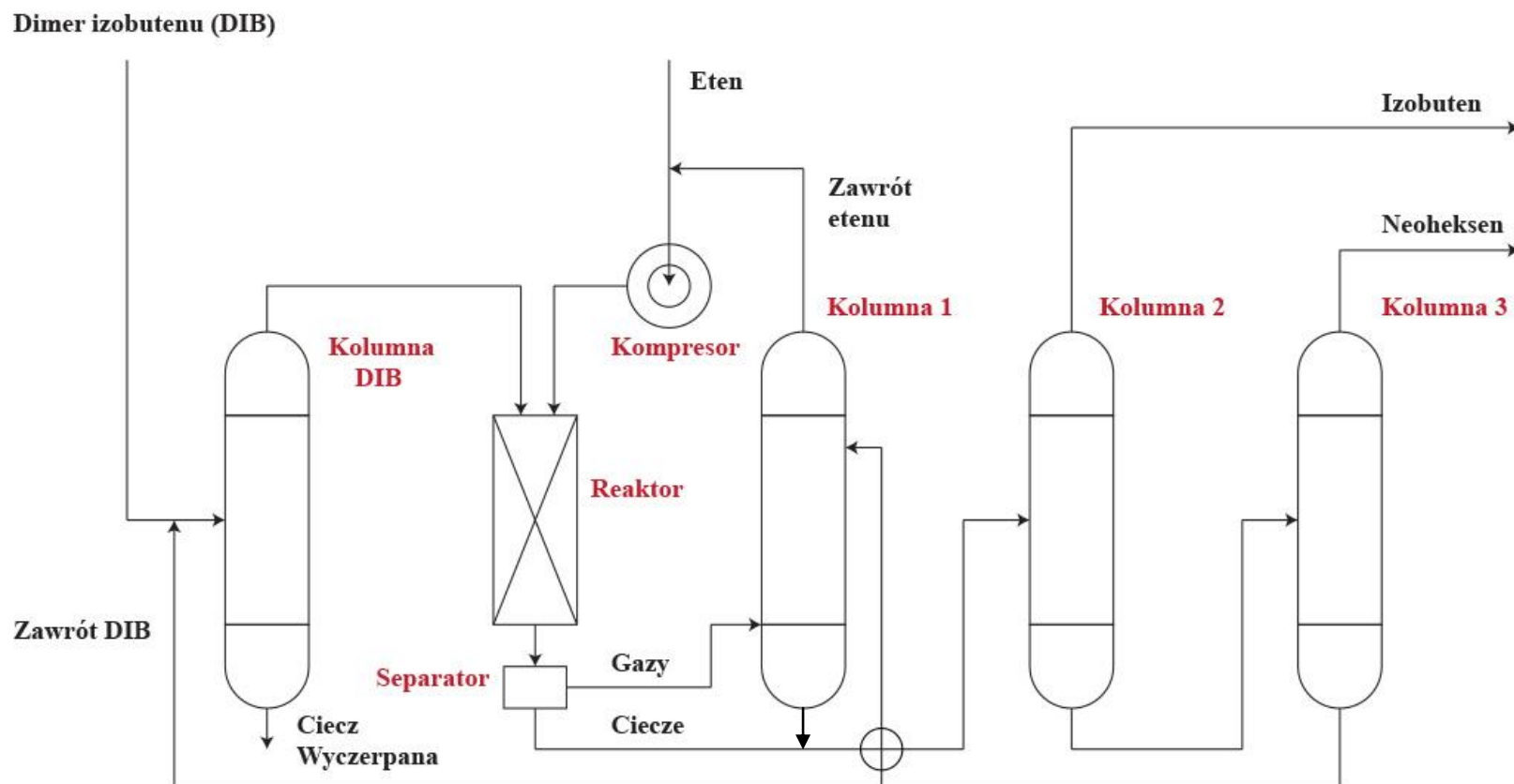


produkcję neoheksenu z wykorzystaniem metatezy olefin rozpoczęto w 1969 roku w firmie Phillips Petroleum Co. (obecnie Chevron Phillips)

Schemat ideowy syntezy neoheksenu



Synteza neoheksenu: schemat technologiczny



Warunki syntezy neoheksenu (3,3-dimetylo-1-butenu)

katalizator: 8% WO_3/SiO_2 (275 m^2/g) + MgO (1:3)

temperatura: 370 °C

ciśnienie: 30 atm.

stosunek molowy eten/isobuten = 2/1

konwersja izobutenu = 65-70%

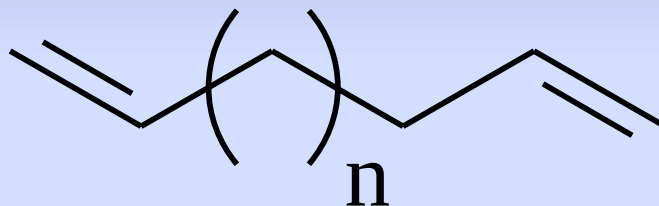
neoheksen powstaje z selektywnością 85%

powstający w reakcji izobuten jest zawracany do reaktora dimeryzacji i
jest ponownie wykorzystany

skala produkcji: ok. 1400 ton/rok

Syntezy α,ω -dienów (proces FEAST)

(Further Exploitation of Advanced Shell Technology)



α,ω -dieny mają zastosowania jako:

odczynniki sieciujące

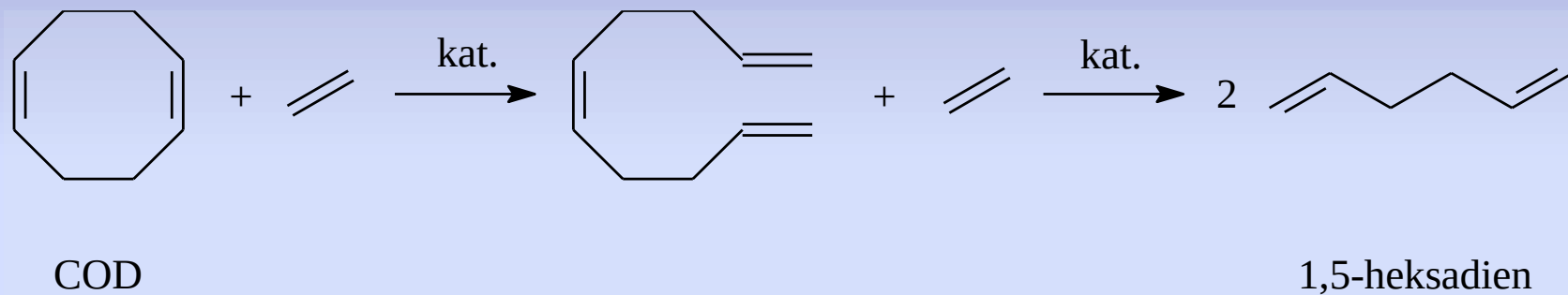
monomery i komonomery o specjalnych zastosowaniach

substraty w syntezie związków dwufunkcyjnych stosowanych

w przemyśle perfumeryjnym, farmaceutycznym, środkach

ochrony roślin

Etenoliza 1,5-cyklooktadienu (COD)



W firmach Phillips Petroleum i Shell opracowano i uruchomiono syntezę 1,5-heksadienu z 1,5-cyklooktadienu (COD) i etenu

stosowane są katalizatory heterogeniczne:

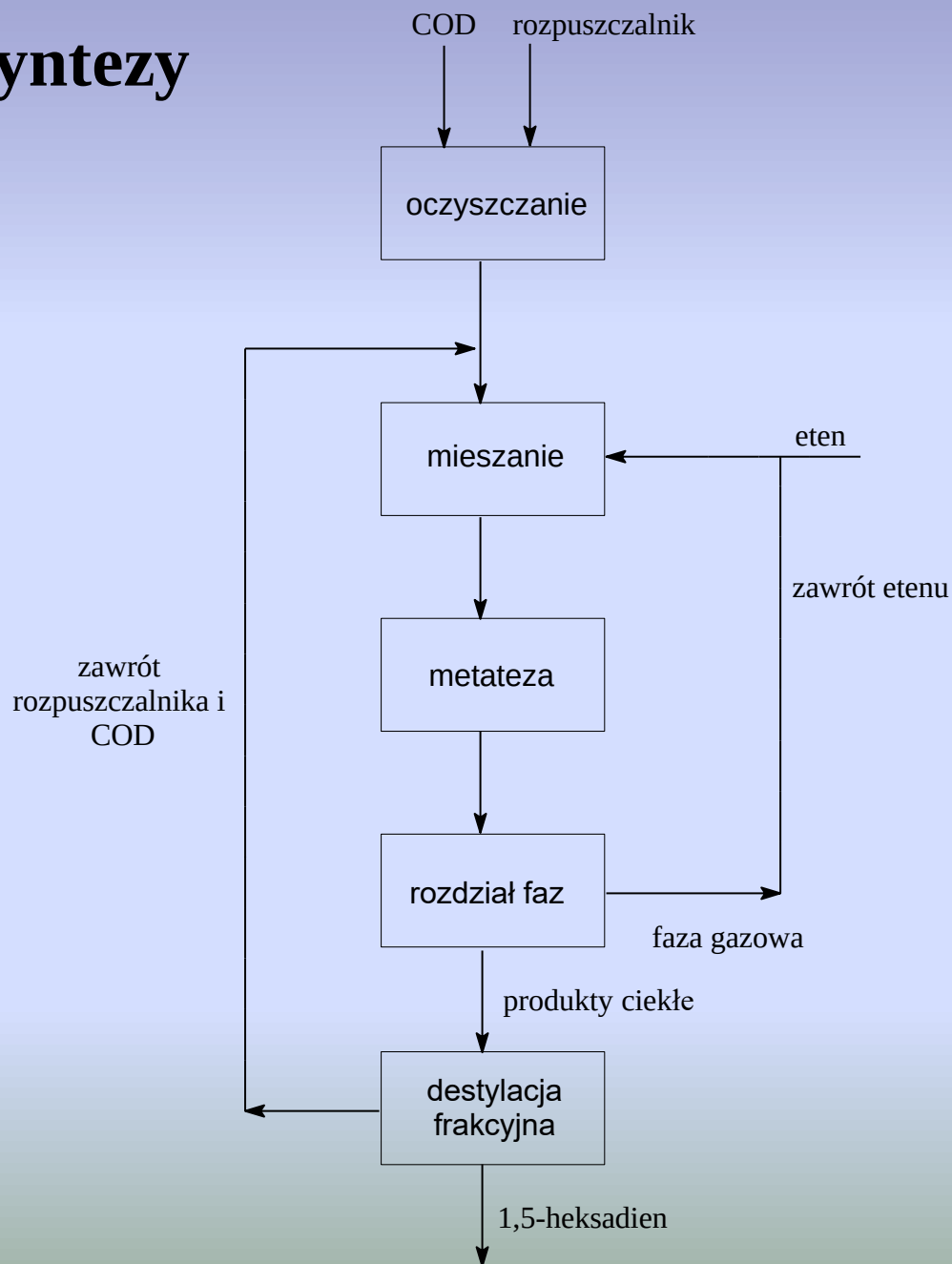
$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Shell)

WO_3/SiO_2 (Phillips)

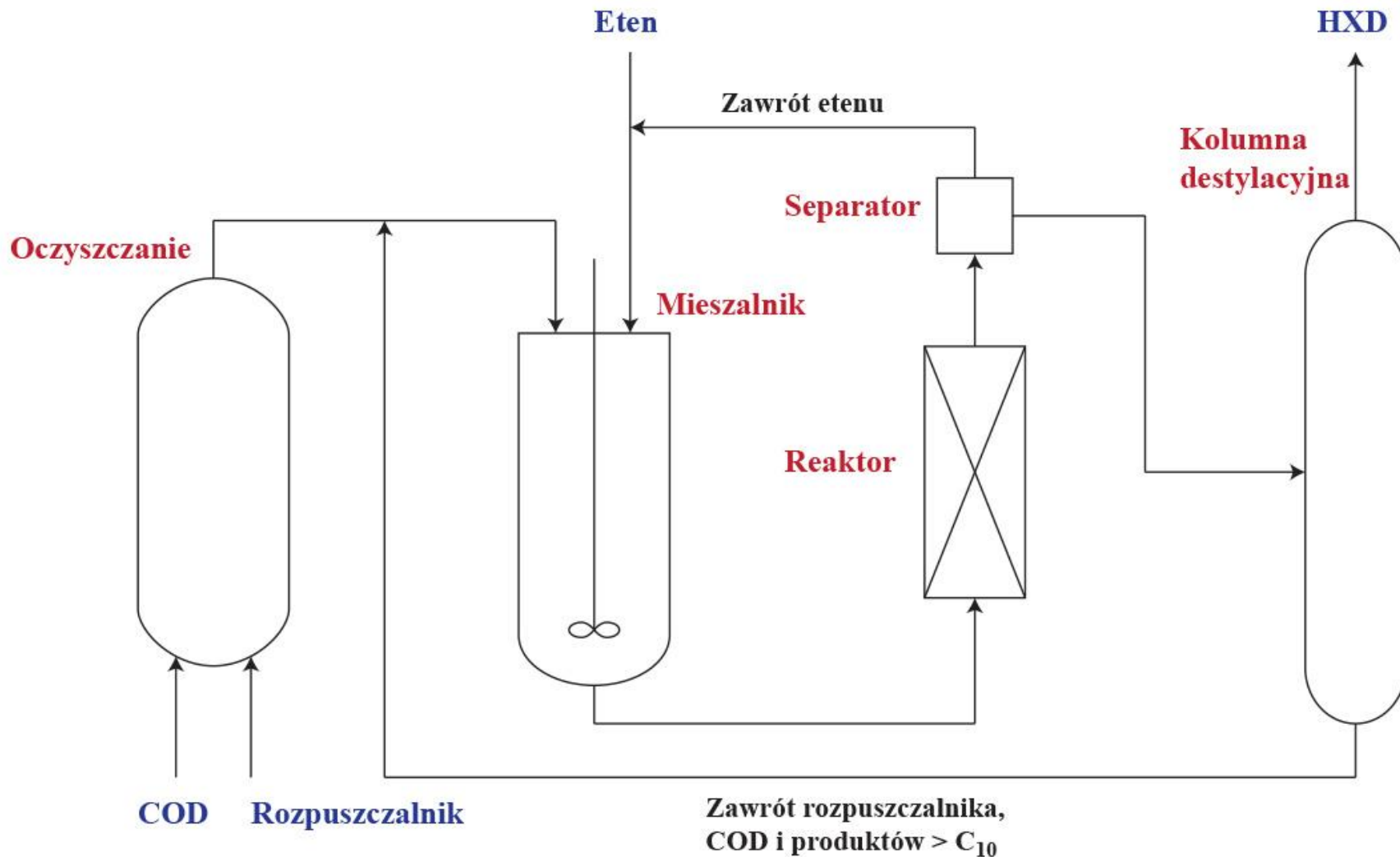
łagodne warunki reakcji (0-20 °C, 1-2 bar)

skala: 3000 ton/rok

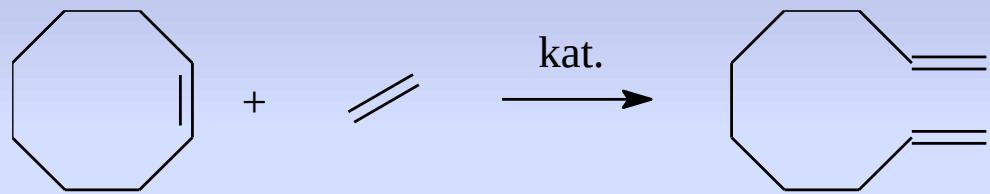
Schemat ideowy syntezy 1,5-heksadienu



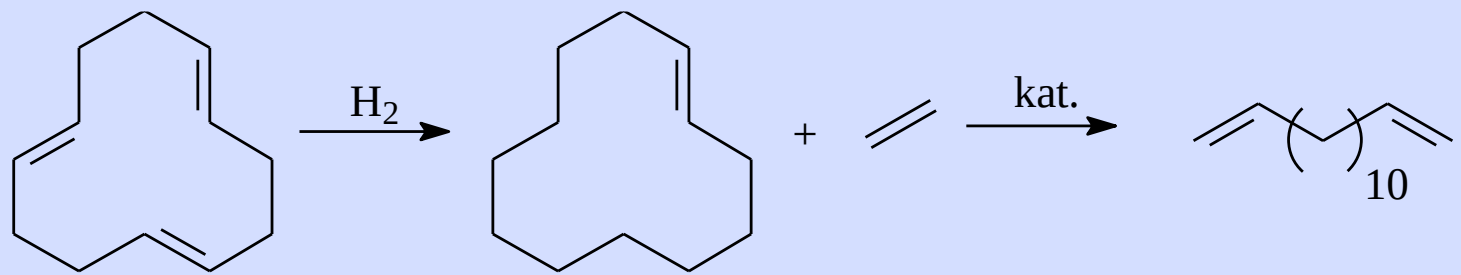
Schemat technologiczny syntezy 1,5-heksadienu (HXD)



W podobny sposób otrzymuje się 1,9-dekadien z etenolizy cyklooktenu



oraz 1,13-tetradekadien z cyklododecenu

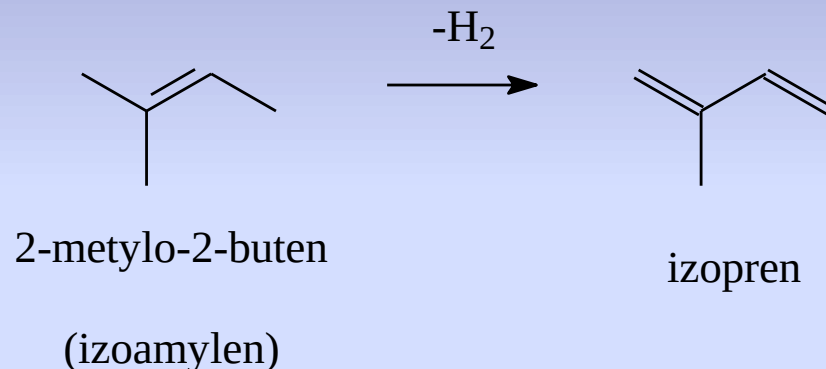


1,5,9-cyklododekatrien
(CDT)

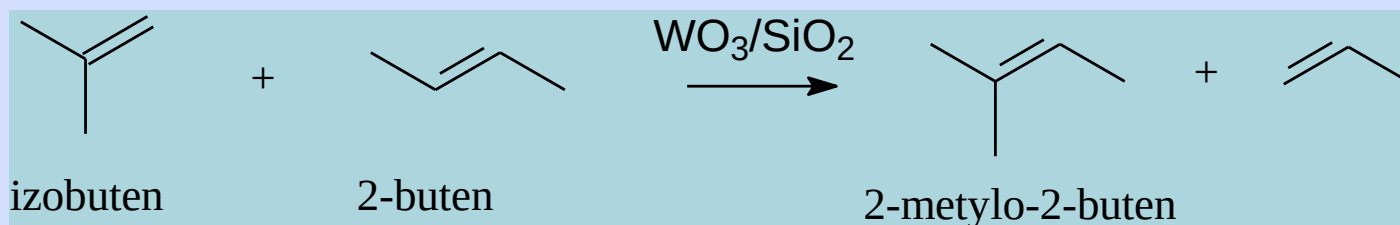
1,13-tetradekadien

Synteza 2-metylo-2-butenu (izoamylen)

izoamylen może być stosowany
do syntezy izoprenu



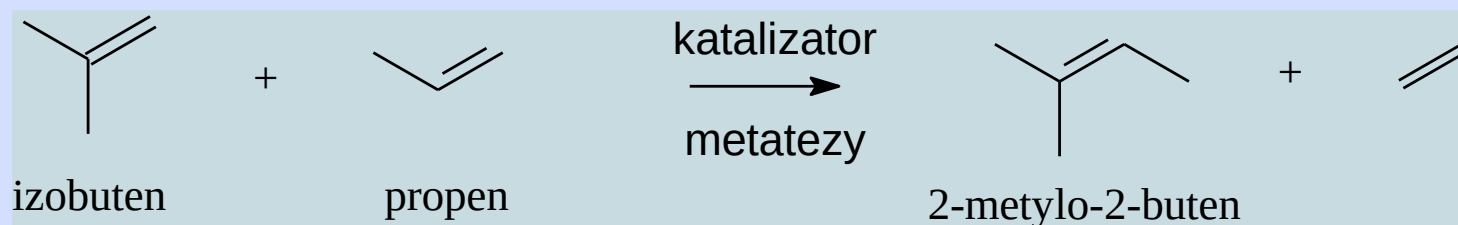
proces opracowany w firmie Phillips



nie został wdrożony do produkcji ze względu na duże zapotrzebowanie
na izobuten do wytwarzania eteru metyloowo *tert*-butylowego

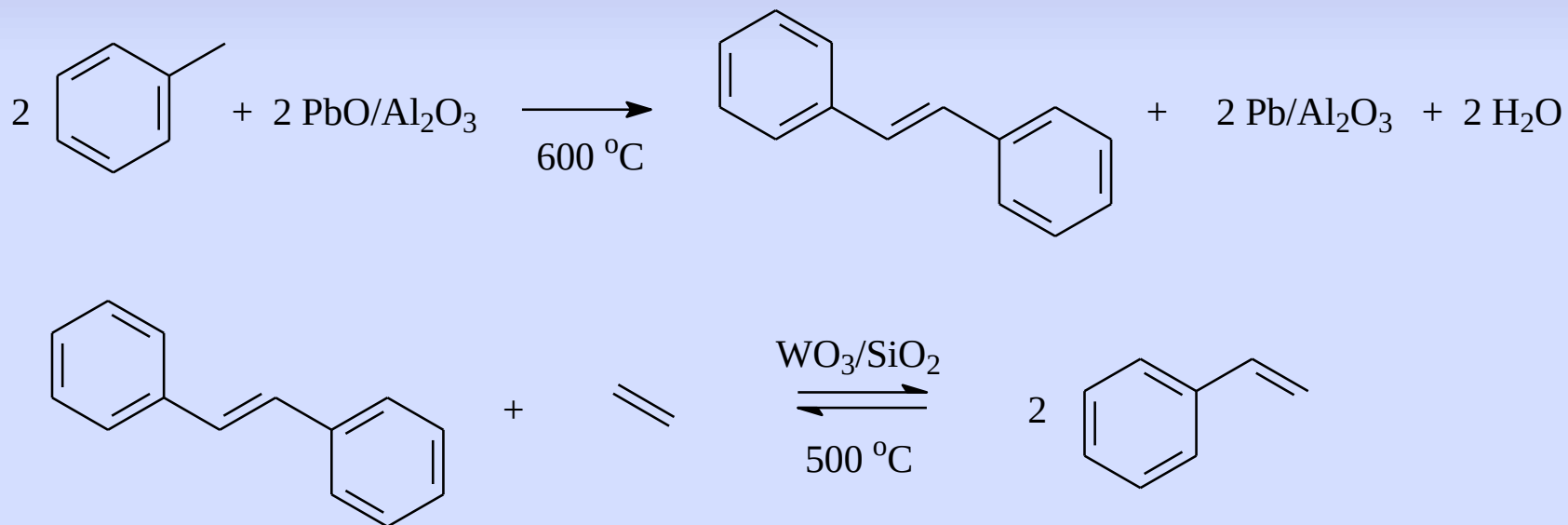
Synteza 2-metylo-2-butenu (izoamylen)

proces opracowany w firmie Shell (*Shell Tertiary Amylene Process*)



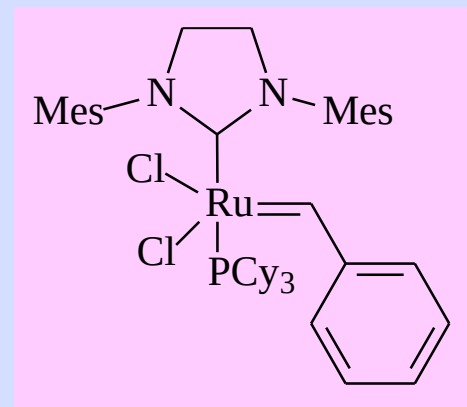
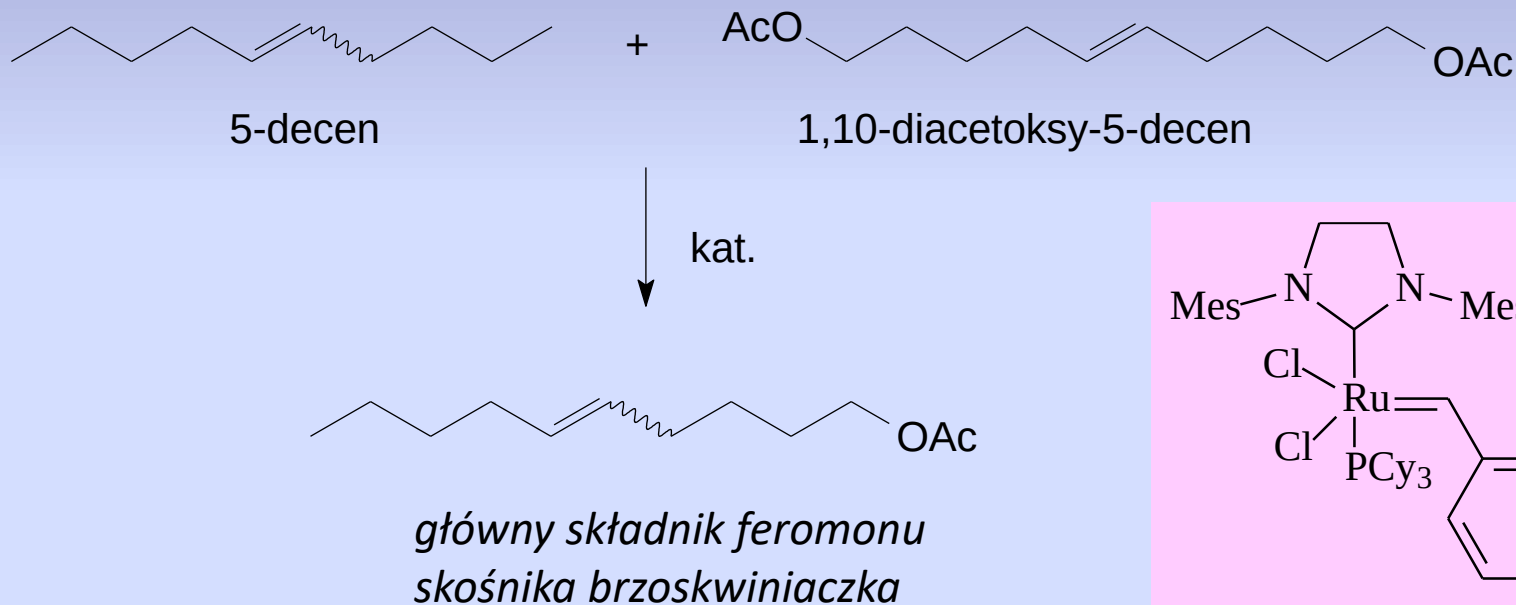
nie został uruchomiony ze względu na wzrost zapotrzebowania na propen

Koncepcja syntezy styrenu z toluenu i etenu



badania w latach 70-ych i 80-ych ubiegłego wieku (Monsanto, Gulf)
utleniacz był okresowo regenerowany na powietrzu

Syntezy feromonów



warunki: faza ciekła (bez rozpuszczalnika), 0.2 mol% katalizatora, 5 °C, 18 h,

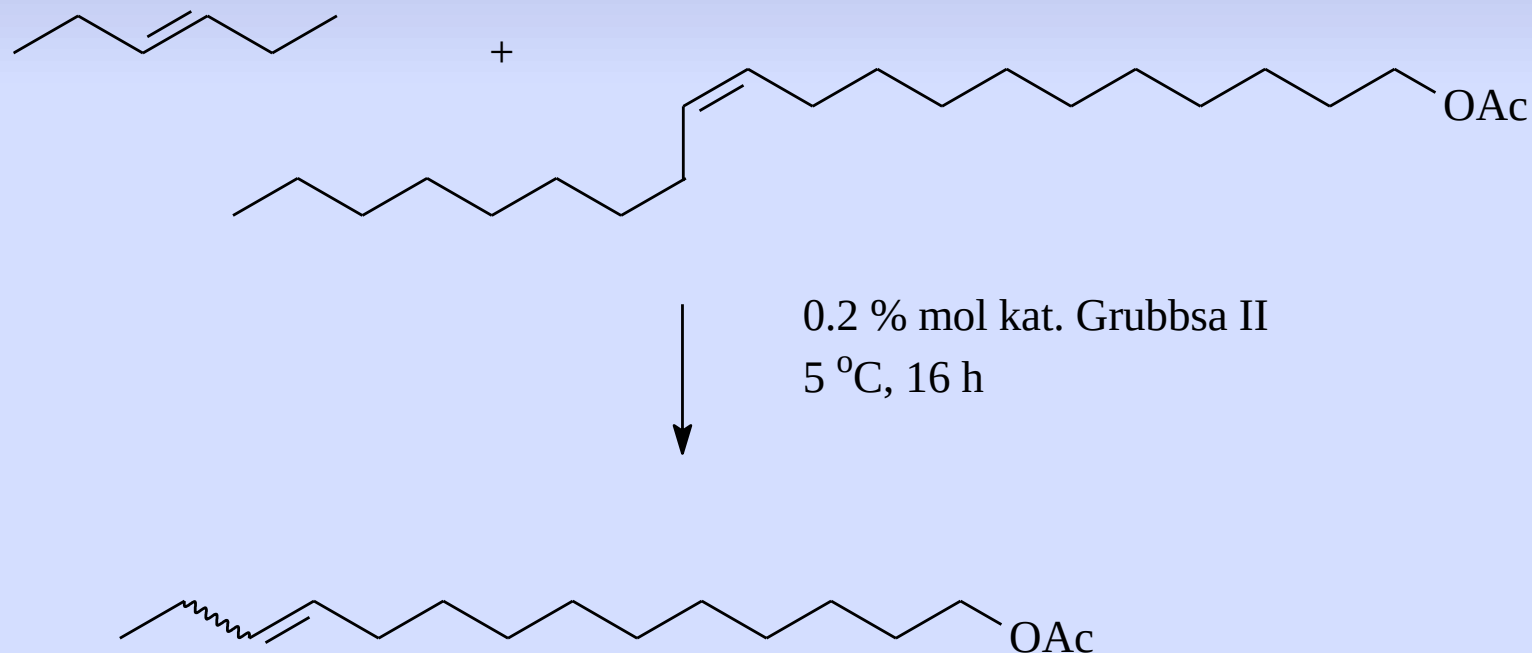
wydajność: 49%

selektywność: < 0.1% produktów ubocznych po migracji wiązania podwójnego

firma: Materia, Inc., USA

skala: ok. 1000 kg/rok

Syntezy feromonów



wydajność 50% po destylacji próżniowej, czystość > 95%
feromon motyla *Platynota stultana* (E:Z =80:20)

Podsumowanie metatezy krzyżowej (z surowców kopalnych)

- technologie wykorzystujące metatezę krzyżową, często w połączeniu z migracją (izomeryzacją) wiązania podwójnego C=C, pozwalają na otrzymywanie olefin wysokiej czystości z innych olefin, odpowiednio od aktualnych potrzeb rynku
- katalizatory heterogeniczne: tlenki W, Mo, Re osadzone na Al_2O_3 lub SiO_2 , olefiny w fazie gazowej, podwyższona temperatura i ciśnienie
- procesy w skali milionów ton: OCT, SHOP
- obiecującym kierunkiem zastosowań metatezy krzyżowej jest wykorzystanie surowców odnawialnych (nienasycone kwasy tłuszczowe) w syntezie α -olefin i związków o specjalnych zastosowaniach: na kolejnych wykładach (katalizatory homogeniczne)