

Przemysłowe zastosowania metatezy olefin

dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

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

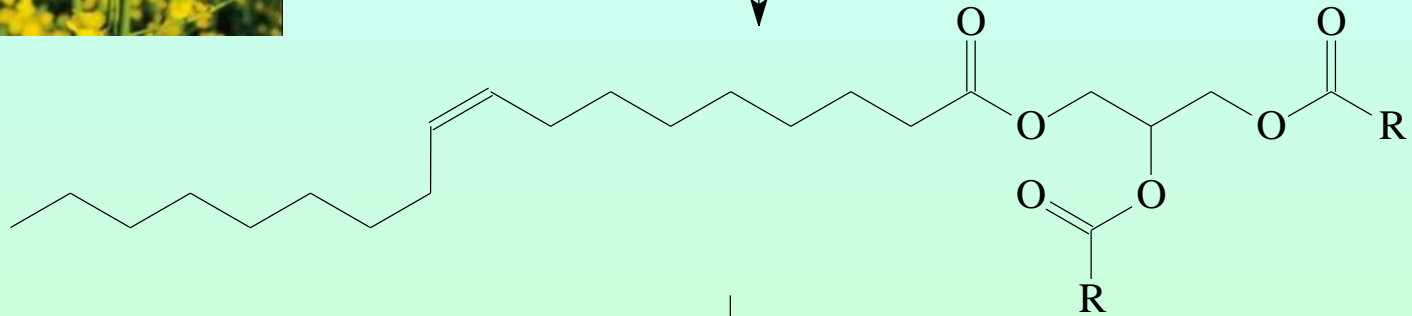
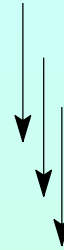
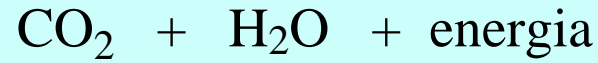
email: wbuch@ch.pw.edu.pl

tel.: 22 234 5150

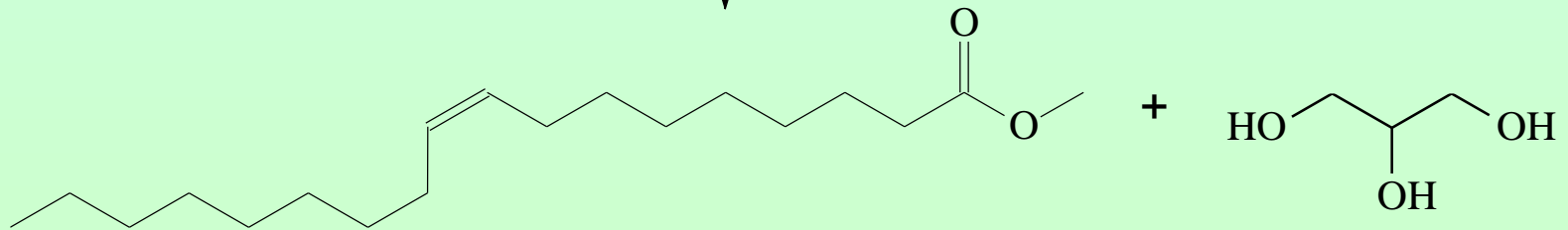
konsultacje: czwartki, godz. 12-14

+

Nienasycone kwasy tłuszczowe

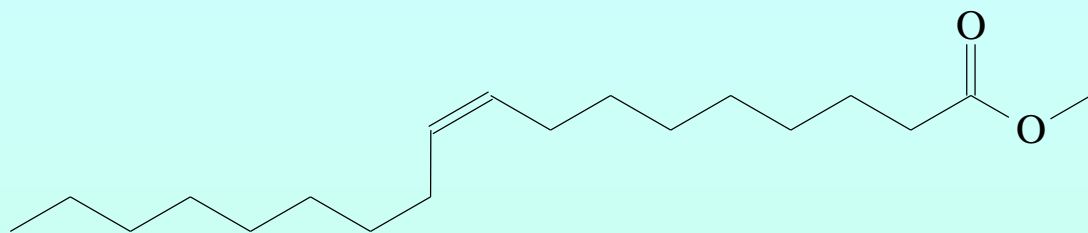


transestryfikacja ↓ MeOH
zasada

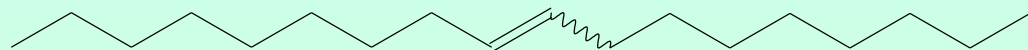
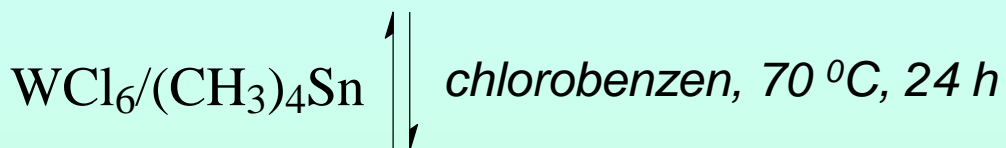


Pierwsze próby metatezy (1972)

2

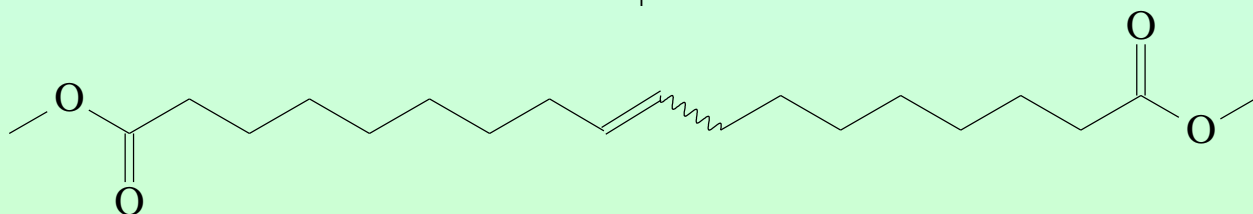


oleinian metylu
(ester metylowy kwasu
(Z)-9-oktadecenowego)



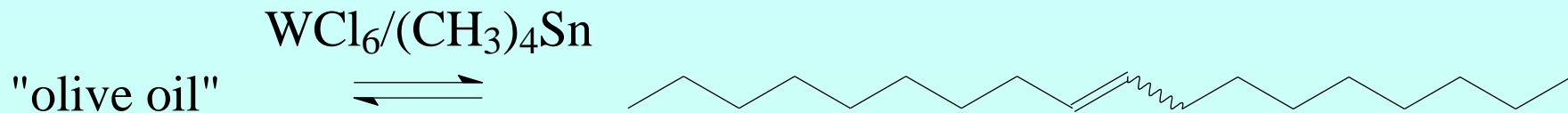
olefina "C18"
(9-oktadecen)

+

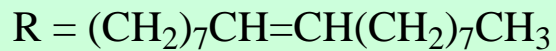
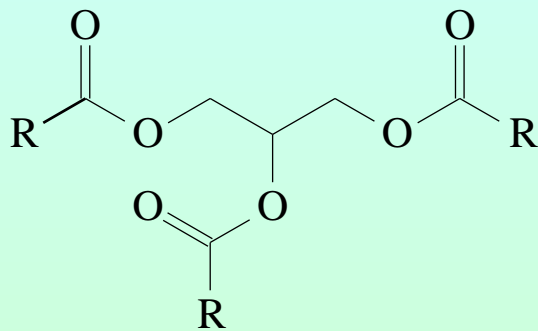


nienasycony
diester

Pierwsze próby metatezy (1972)



czyli głównie:

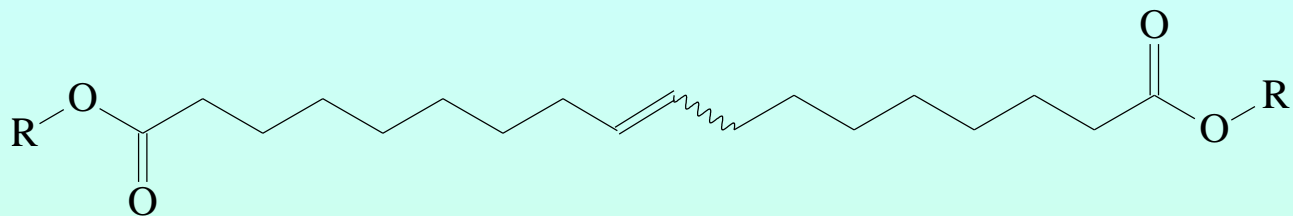


9-oktadecen

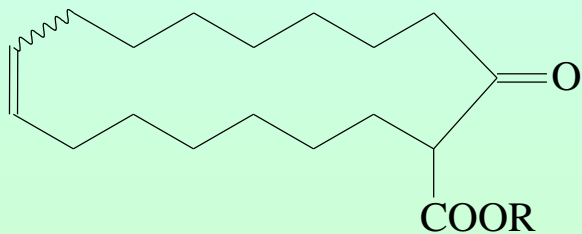
"główny lotny produkt"

C. Boelhouwer i współpracownicy (*University of Amsterdam*), *Chem. Commun.* **1972**, 1221.

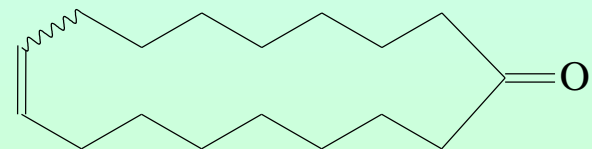
Przykład zastosowania diestru



↓
*kondensacja
Dieckmanna*



hydroliza
→
dekarboksylacja



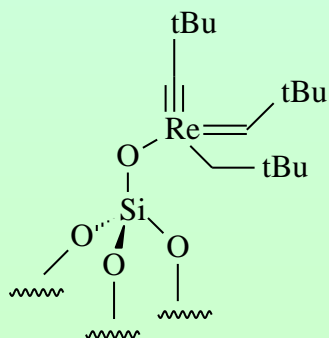
9-cykloheptadecen-1-on
cyweton (izomer Z)

Przykłady katalizatorów metatezy estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych

<i>Katalizatory homogeniczne</i>	TON
$WCl_6/SnMe_4$	38
$[W]=CHCMe_3$ (<i>kat. Schrocka</i>)	250
$[Ru(=CHPh)Cl_2(PCy_3)_2]$ (<i>kat. Grubbsa I</i>)	2 500
$[Ru(=CHPh)Cl_2(SiMes)(PCy_3)]$ (<i>kat. Grubbsa II</i>)	440 000

Katalizatory heterogeniczne

$Re_2O_7/Al_2O_3/SnEt_4$	3
$Re_2O_7/MoO_3/Al_2O_3/SnEt_4$	30
$Re_2O_7/SiO_2-Al_2O_3/SnBu_4$	200



900

Podstawowe informacje o oleochemii

Oleochemia: zajmuje się wytwarzaniem produktów chemicznych z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych

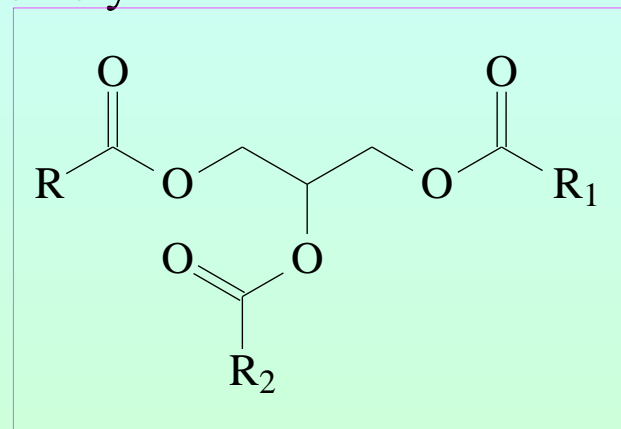
produkty oleochemiczne są stosowane jako: smary, paliwa płynne, farby, rozpuszczalniki, środki powierzchniowo czynne, kosmetyki

oleje roślinne i tłuszcze w większości składają się z triglicerydów czyli estrów gliceryny

(*propano-1,2,3-triol*) kwasów karboksylowych o różnych długościach łańcuchów

pochodzą ze źródeł roślinnych (80%) i zwierzęcych (20%)

historycznie i aktualnie są najważniejszymi odnawialnymi surowcami dla przemysłu chemicznego



Podstawowe informacje o surowcach w oleochemii

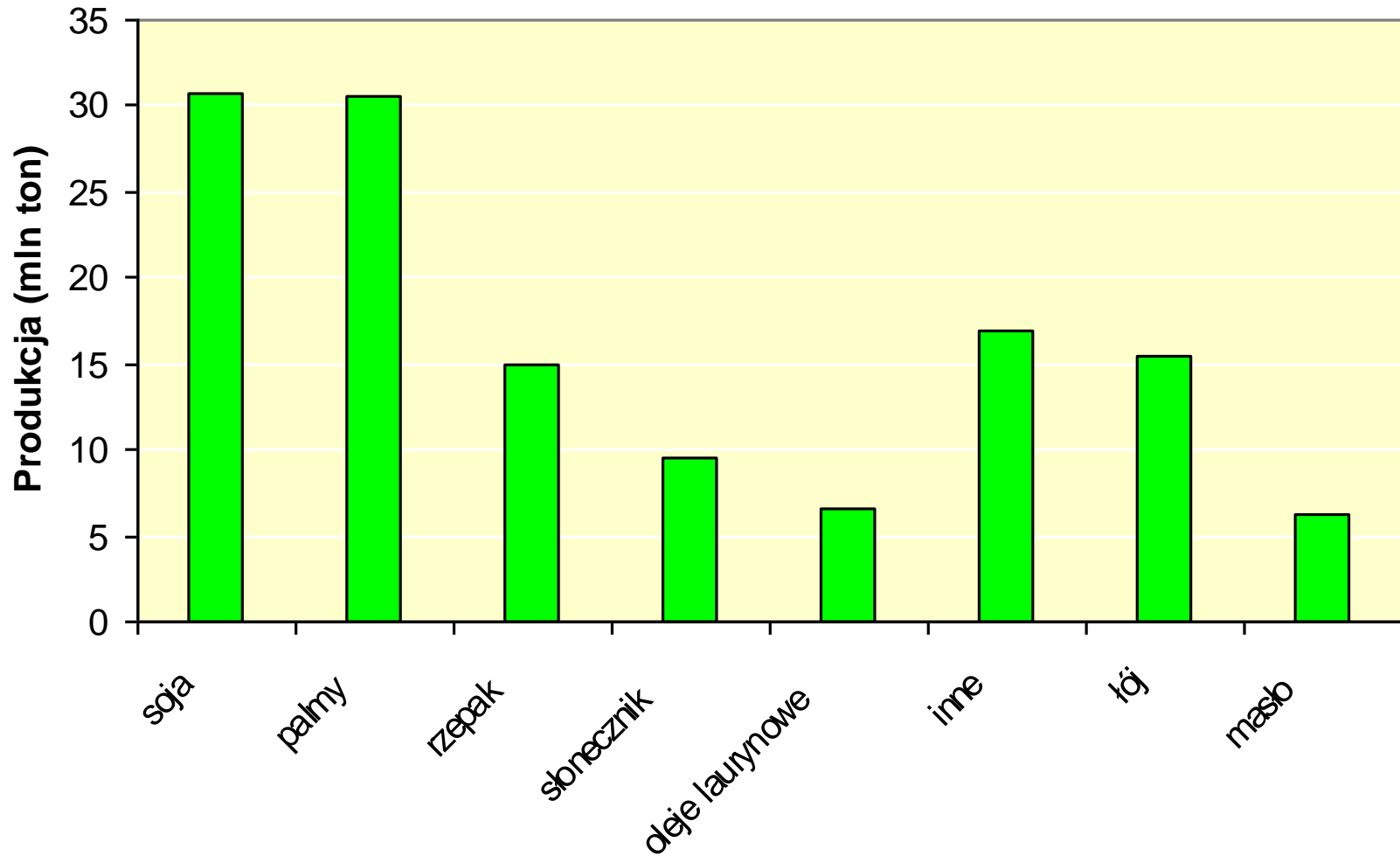
światowa produkcja olejów roślinnych: ok. 140 mln ton (2009/2010), ok. 200 mln ton w 2014/2015, światowa produkcja tłuszczów zwierzęcych: ok. 25 mln ton (2008)

tradycyjnie są wykorzystywane jako: żywność (80%), pasza (6%) i surowiec chemiczny (14%)

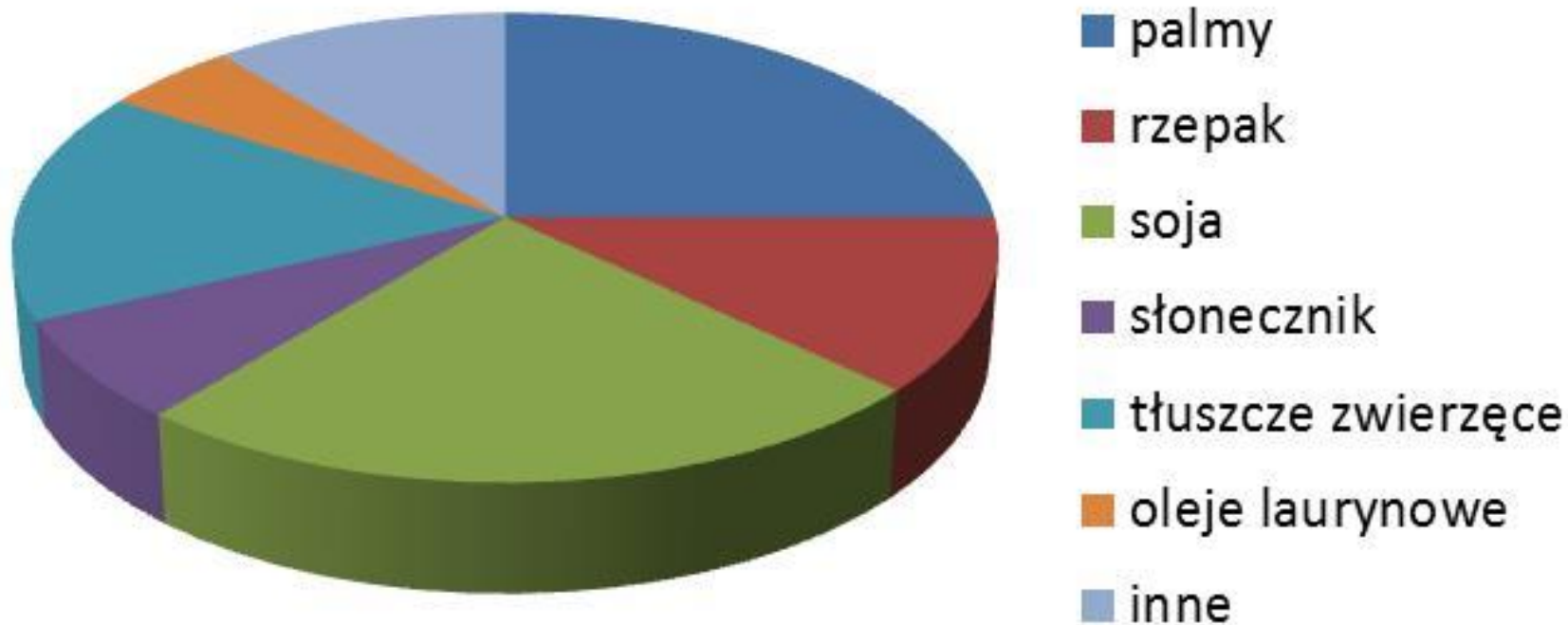
obecnie przy wzroście produkcji biodiesla te proporcje wynoszą: żywność (74%), pasza (6%), surowiec chemiczny (20%)

światowa produkcja biodiesla (mieszanka estrów metylowych kwasów tłuszczowych C16 i C18) w 2008 roku: 11 mln ton (przy możliwościach produkcyjnych ponad 30 mln ton)

Produkcja olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych na świecie (2009/2010)



Udziały surowców w światowej produkcji olejów i tłuszczów



Podstawowe informacje o surowcach w oleochemii

średnia wydajność oleju dla najważniejszych upraw:

soja: 0.40 t/ha

rzepak: 0.74 t/ha

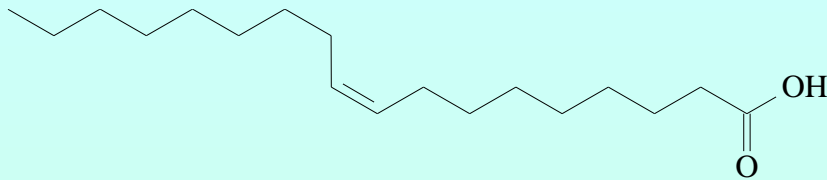
słonecznik: 0.56 t/ha

palmy olejowe: 3.6 t/ha (olej palmowy) + 0.43 t/ha (olej z nasion)

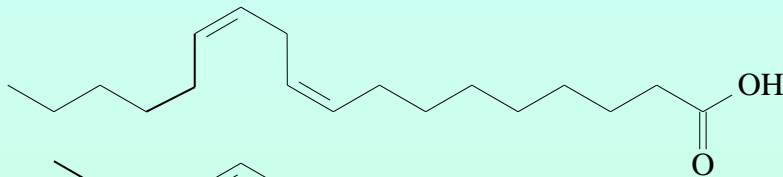
(olejowiec gwinejski)



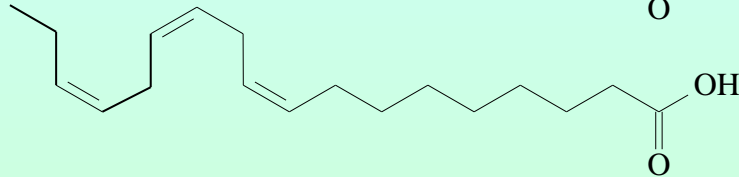
Najważniejsze kwasy tłuszczowe o zastosowaniach przemysłowych



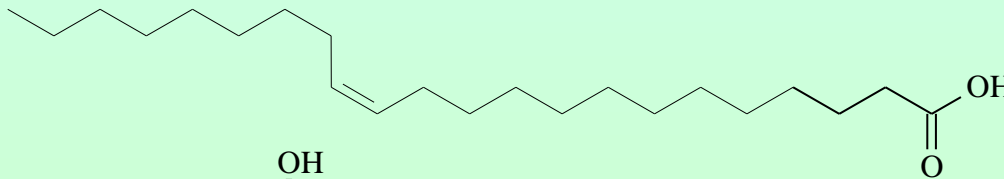
kwas oleinowy



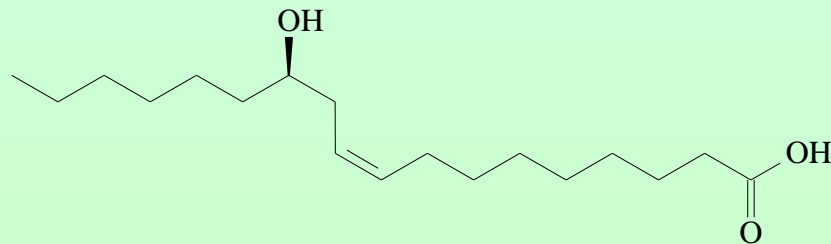
kwas linolowy



kwas α -linolenowy

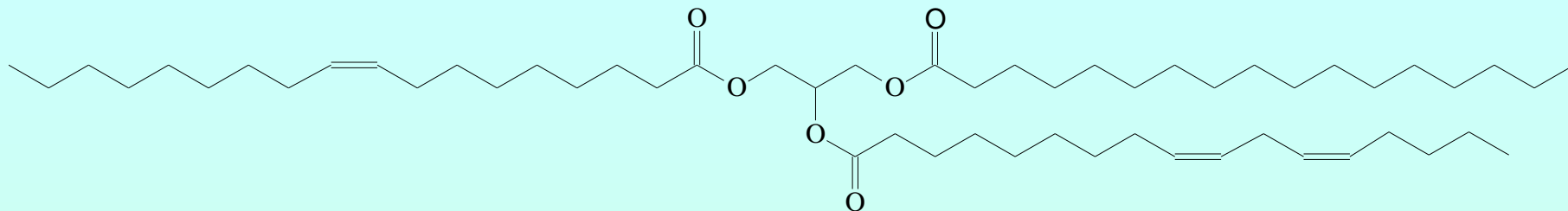


kwas erukowy



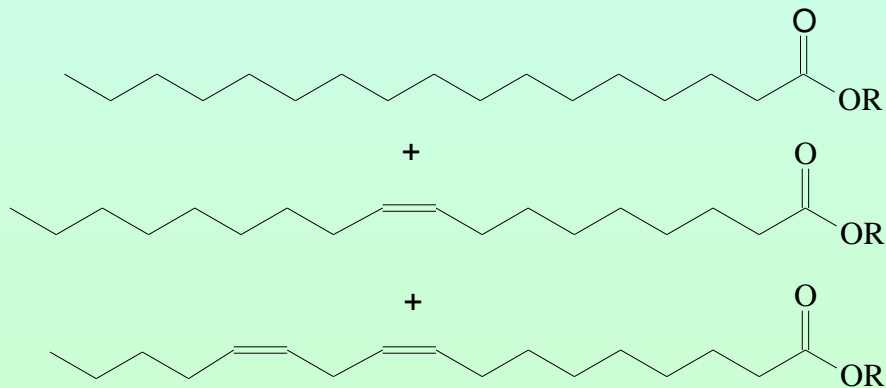
kwas rycynolowy

Transestryfikacja (hydroliza) triglicerydów



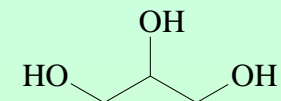
+ 3 ROH

katalizator \downarrow ΔT



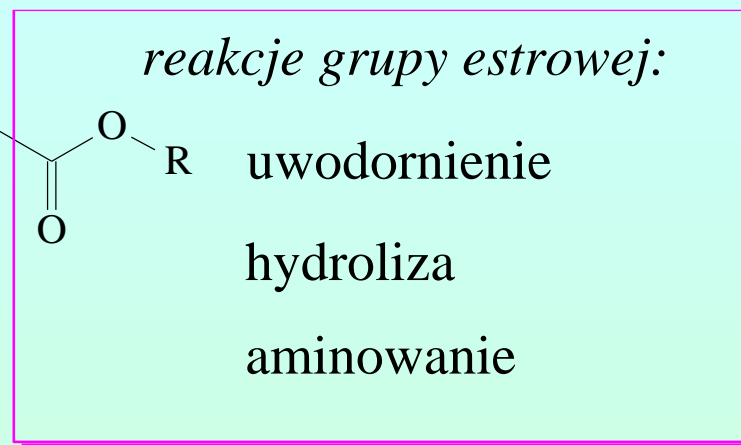
R = Me, Et (*transestryfikacja*)

R = H (*hydroliza*)



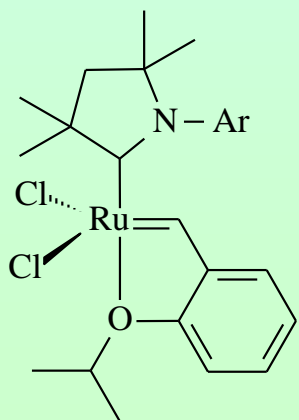
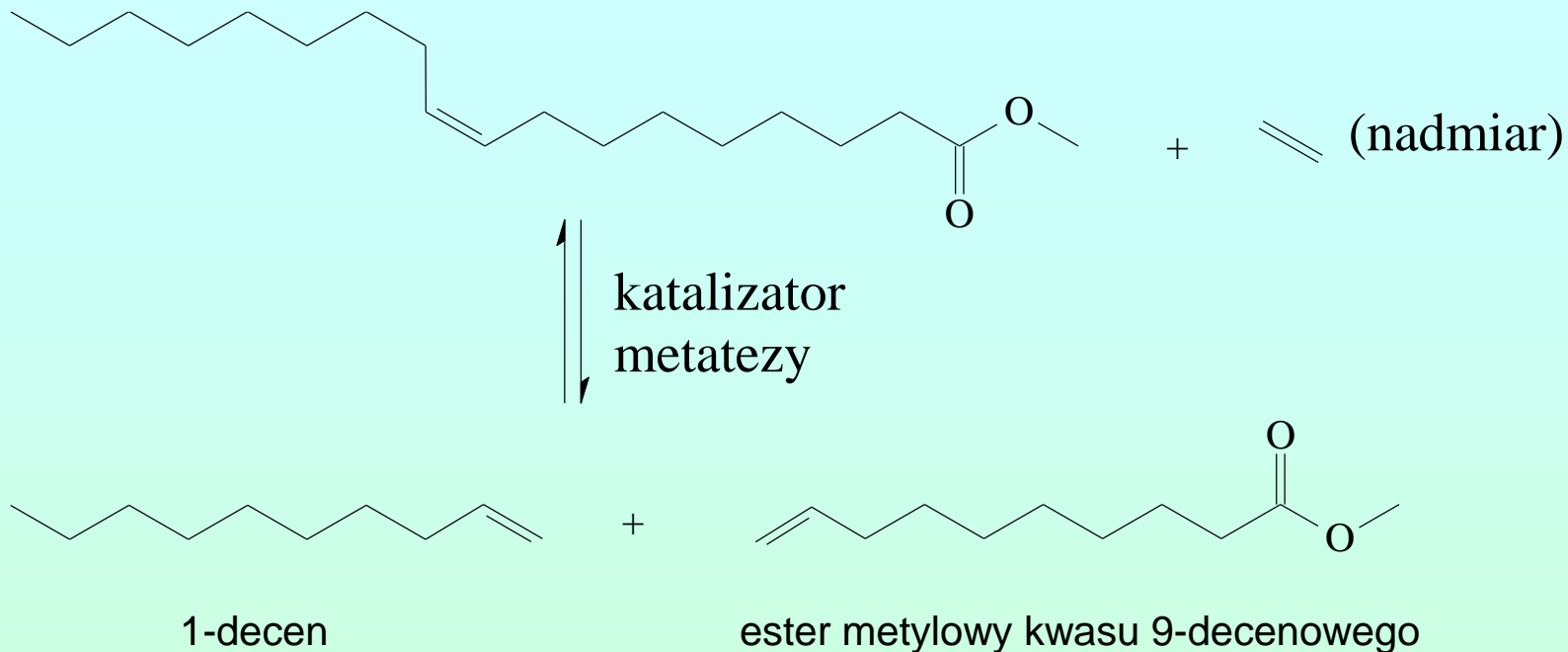
gliceryna
(ok. 10% wagowych)

Najważniejsze reakcje estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych



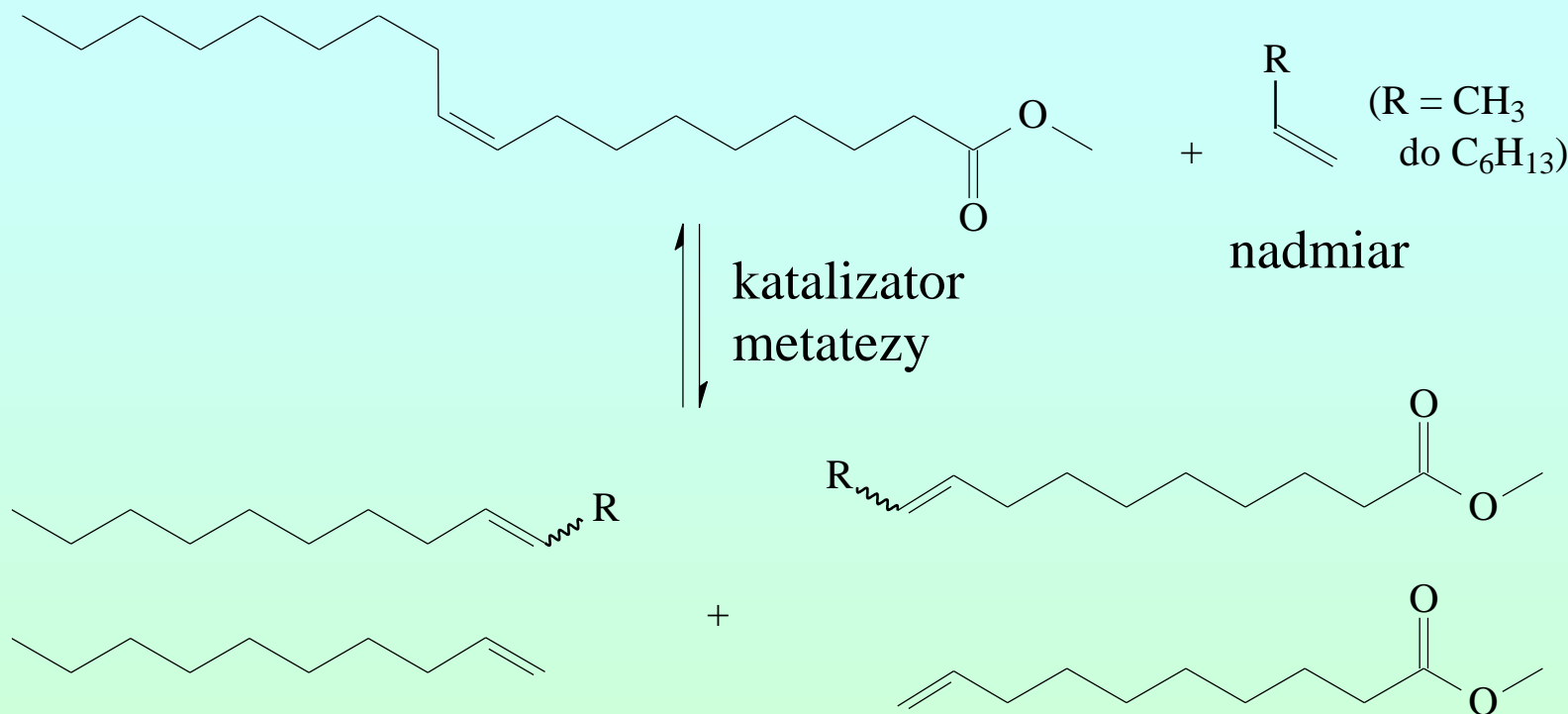
ponad 90% reakcji estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych w oleochemii to reakcje grupy estrowej

Etenoliza oleinianu metylu



zwykle reakcje bez rozpuszczalnika pod ciśnieniem etylenu (60-150 psi) temperatura do 60 °C, TON > 16 000 dla większości katalizatorów, najlepszy wynik dla katalizatorów drugiej generacji: **TON = 35 000** ograniczeniem jest niska rozpuszczalność etenu w olejach roślinnych (ok. 0.1 M w 25 °C)

Metateza krzyżowa z prostymi olefinami (alkenoliza)

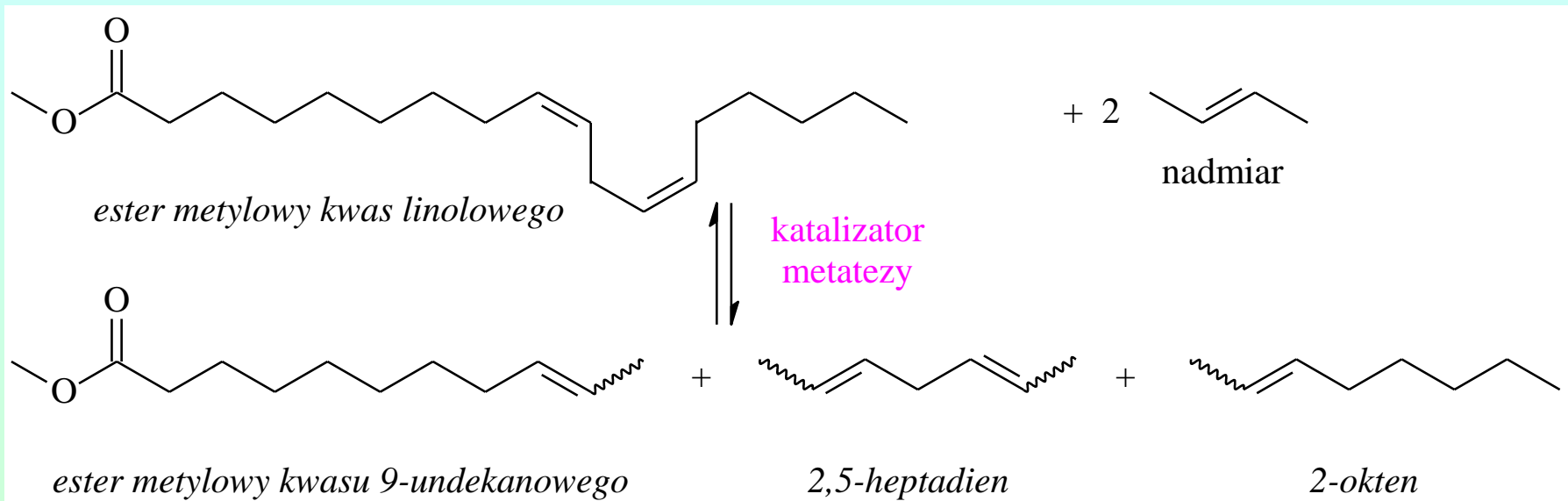


stężenie alkenu ok. 100 razy wyższe niż w przypadku etenu

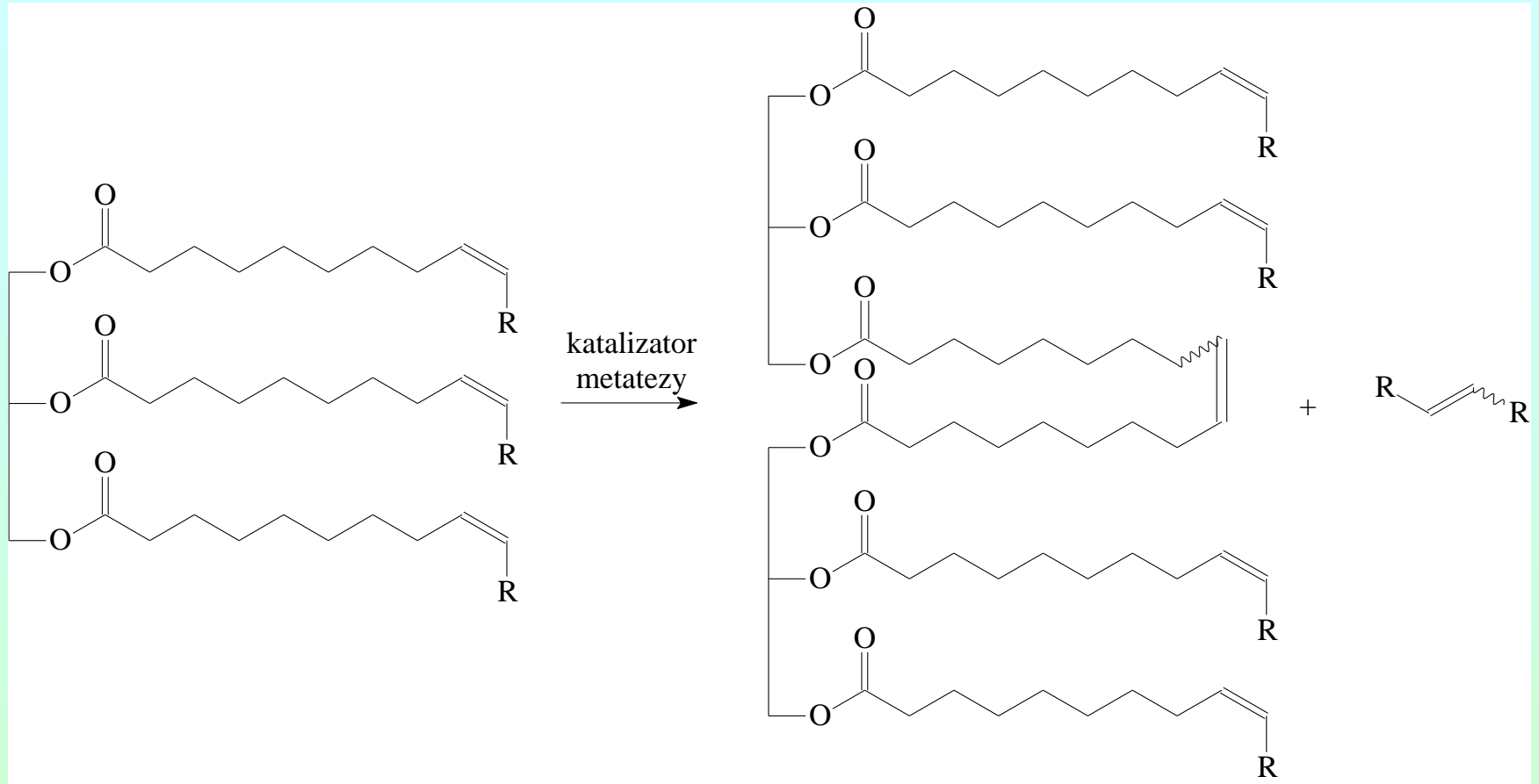
reakcja bez rozpuszczalnika, 130 psi propenu, 60 °C, 4h

TON do 190 000 dla oleju oczyszczonego za pomocą krzemianu magnezu (Magnesol®)

Meteteza krzyżowa kwasu polinienasyconego

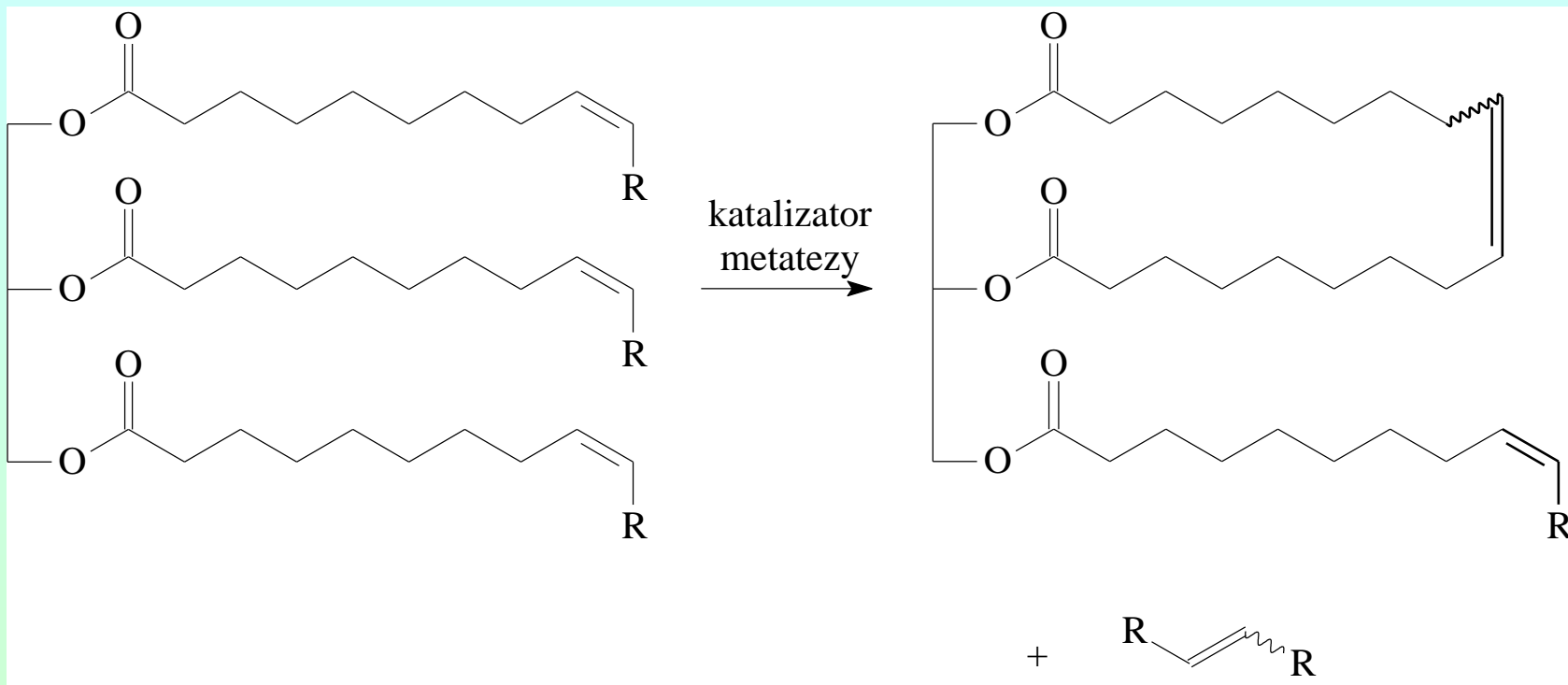


Metateza triglicerydów

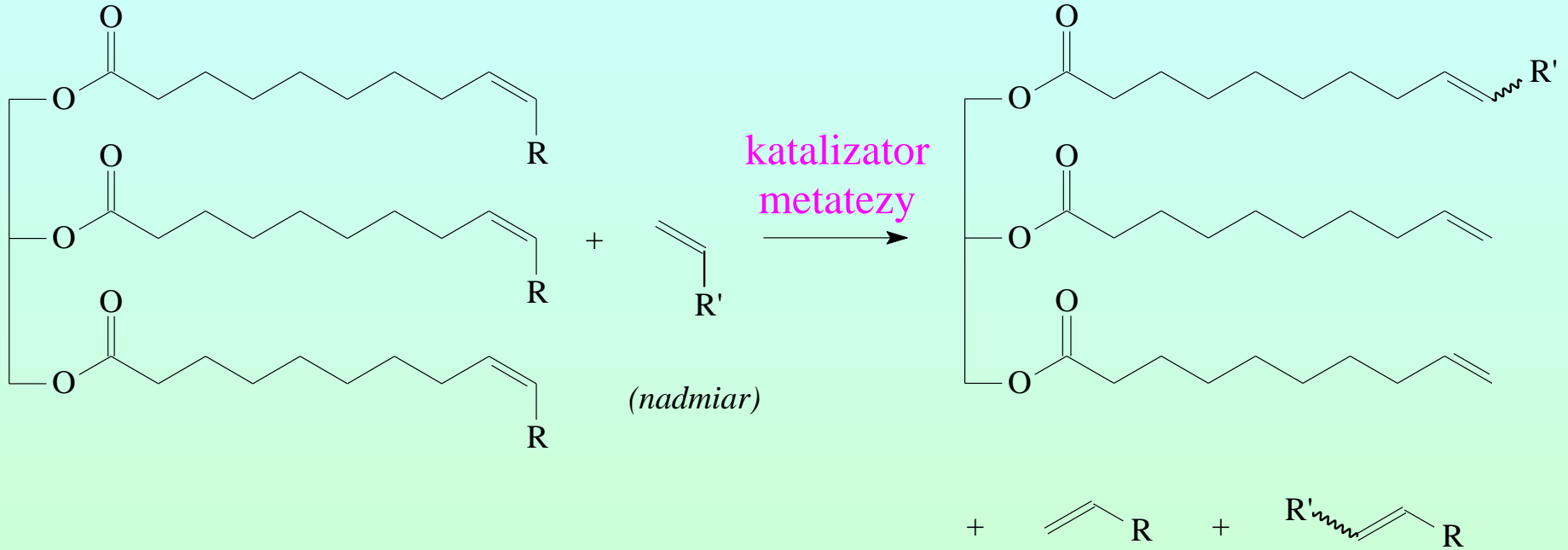


reakcja zachodzi wewnątrzcząsteczkowo i międzycząsteczkowo, przeważa reakcja międzycząsteczkowa; powstają lepkie oleje (oleje schnące) wykorzystywane do wyrobu farb, tuszu do drukarek, syntetycznych żywic

Wewnątrzcząsteczkowa metateza triglicerydów



Schemat etenolizy (alkenolizy) triglicerydów

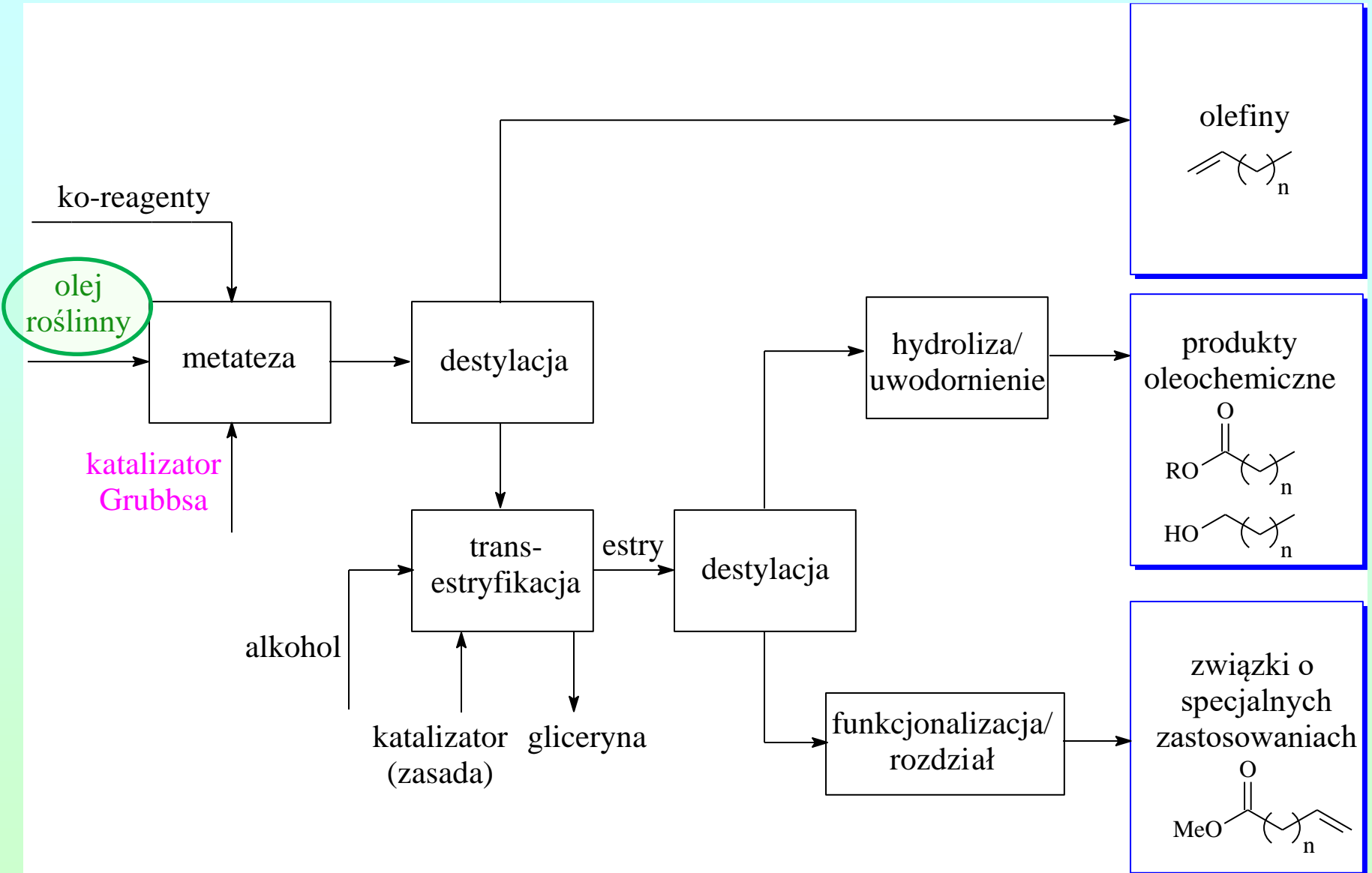


„Major Achievement in Olefin Metathesis: First World-Scale Bio-Refinery”

W 2013 uruchomiono produkcję w pierwszej (i jak dotąd jedynej) bio-rafinerii wykorzystującej metatezę olefin i rutenowe katalizatory Grubbsa (firmy Elevance Renewable Sciences i Wilmar International Limited, koszt \$40 milionów) w miejscowości Gresik w Indonezji;
możliwości produkcyjne: ok. 500 tys. ton/rok oleju roślinnego z możliwością rozbudowy

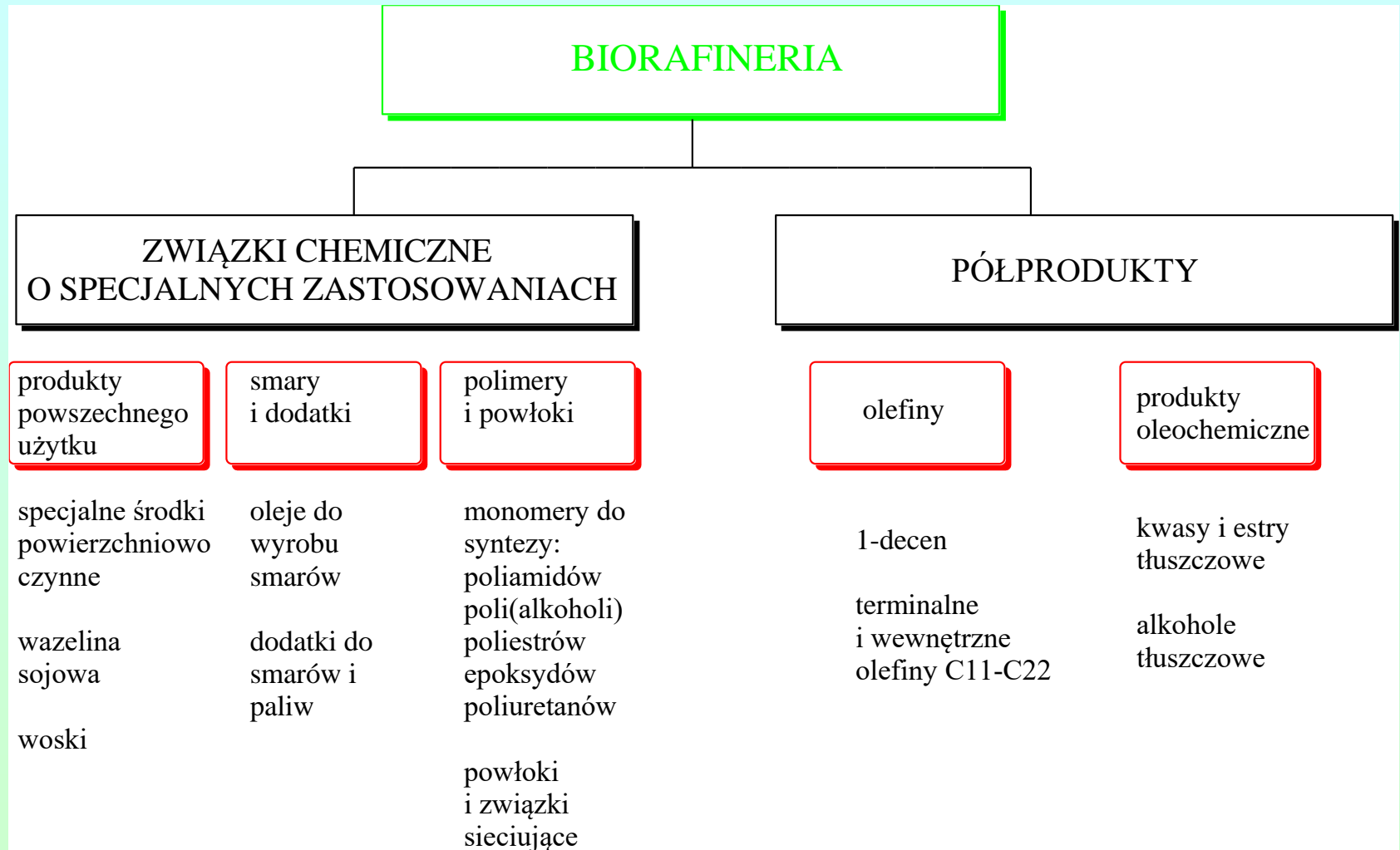


Schemat ideowy biorafinerii



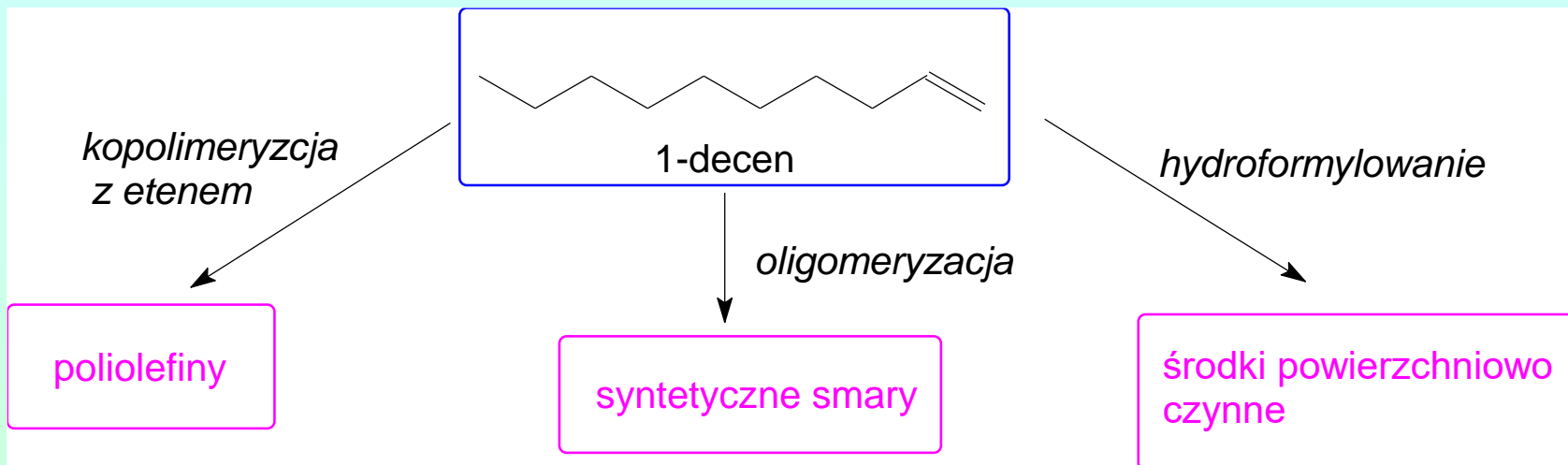
na podstawie *Handbook of Metathesis, Second Ed., Vol. 2*

Najważniejsze produkty biorafinerii

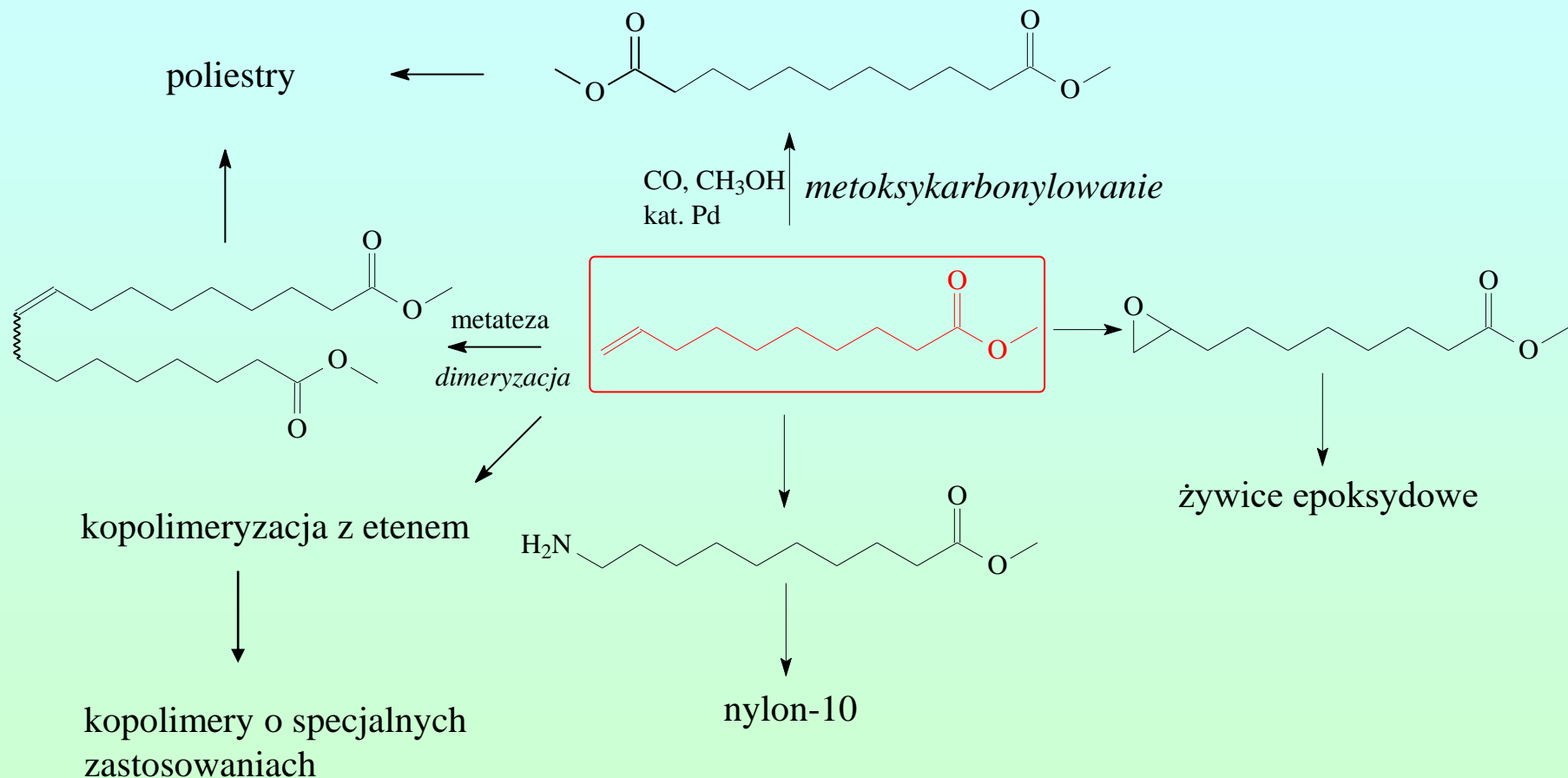


na podstawie materiałów firmy Elevance Renewable Sciences, Inc.

Zastosowania produktów etenolizy nienasyconych kwasów tłuszczowych



Zastosowania produktów etenolizy nienasyconych kwasów tłuszczowych



Podsumowanie

- Biorafineria, podobnie jak tradycyjna rafineria petrochemiczna, wytwarza wiele produktów z jednego surowca
- Metateza olefin pozwala na przekształcanie złożonych cząsteczek, pozyskiwanych z surowców odnawialnych, w mniejsze, bardziej proste związki
- Zaletą metatezy olefin jest wytwarzanie produktów w łagodnych warunkach temperatury i ciśnienia
- Najważniejsze produkty biorafinerii przetwarzającej oleje roślinne z wykorzystaniem metatezy to: olefiny, woski, kwasy i estry, związki epoksy, aldehydy, alkohole
- Biorafineria może wykorzystywać jako surowiec różne rodzaje olejów roślinnych (palmy, soja, rzepak, algi)

Problem: plantacje palm olejowych zajmują obszary, na których wcześniej rosły naturalne lasy deszczowe, ok. 85% produkcji oleju palmowego pochodzi z Malezji i Indonezji



Olej palmowy czy lasy deszczowe?

- Według niektórych raportów ONZ 98% naturalnych lasów Indonezji zostanie zniszczonych do 2020 roku przy obecnym sposobie pozyskiwania terenów pod uprawy
- Niektóre firmy chemiczne deklarują własne systemy kontroli pochodzenia oleju palmowego
- Inne firmy pracują nad procesami biotechnologicznymi otrzymywania olejów „następnej generacji”
- Producenci oleju palmowego utworzyli Certyfikat RSPO (Roundtable on Sustainable Palm Oil), polega na klasyfikacji plantacji, które nie powstały na terenach uzyskanych przez wycięcie lasów deszczowych po 2005 roku
- Bilans masowy wytwarzanego oleju lub podział na oleje uzyskane w sposób odnawialny i tradycyjny
- Członkowie RSPO wytwarzają 40% oleju palmowego; twierdzą, że połowa ich produkcji powstaje w sposób „zrównoważony”