

Kataliza hetero- i homofazowa

Część II:

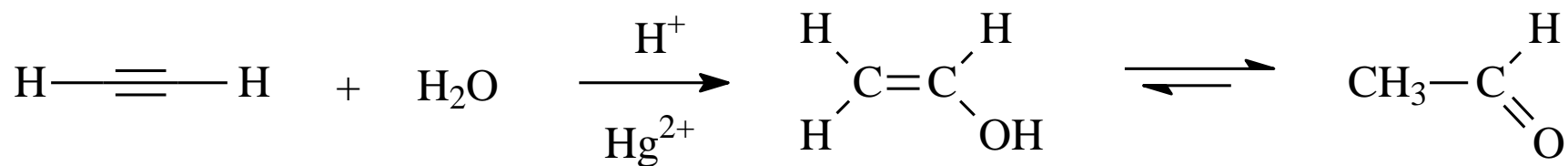
Kataliza kompleksami metali

Wykład 2

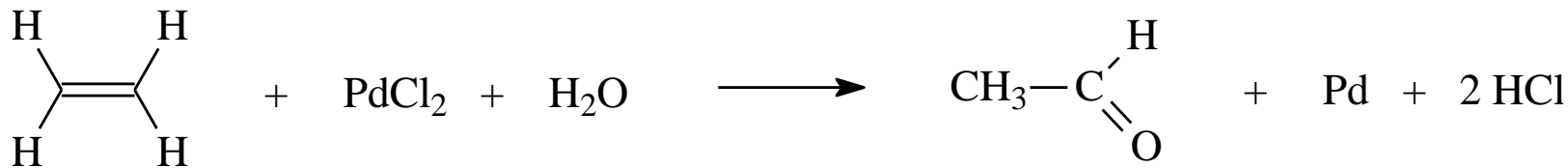
Utlenianie olefin

Synteza aldehydu octowego (etanalu)

otrzymany w reakcji acetylenu z wodą katalizowaną Hg^{2+}




stechiometryczna synteza aldehydu octowego z etylenem, chlorku palladu i wody (F.C. Phillips, 1894)



Przemysłowe zastosowania aldehydu octowego

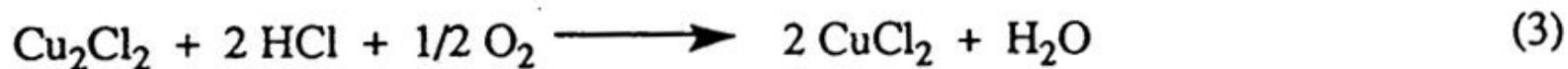
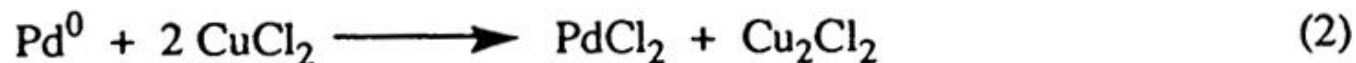
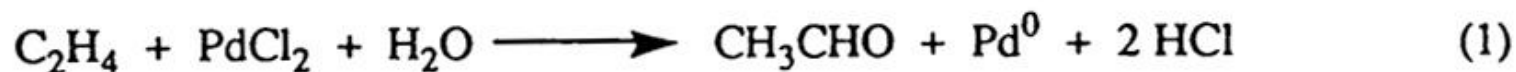
surowiec do produkcji:

- kwasu octowego (udział w światowym rynku stale się zmniejsza na rzecz procesów wykorzystujących CO)
 - pochodnych pirydyny
 - aldehydu krotonowego
 - żywic z moczniakiem
 - octanu winylu
 - butanolu
 - perfum
- 

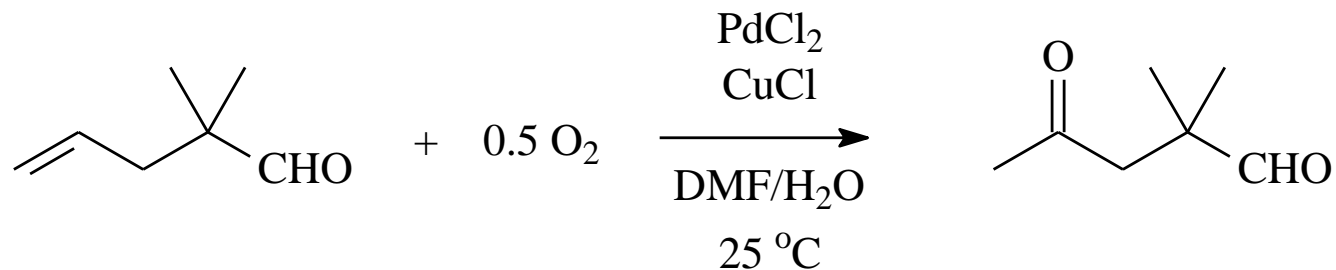
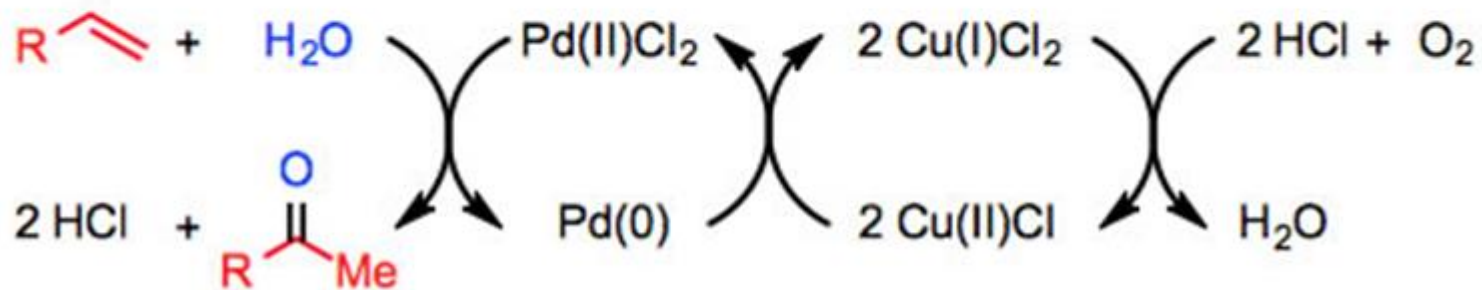
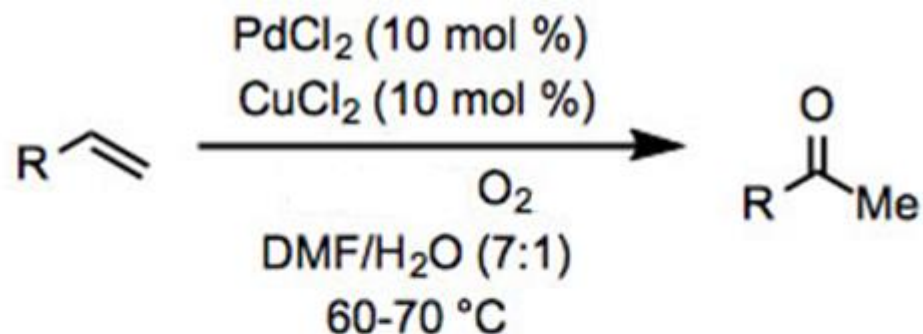
Synteza aldehydu octowego (proces Wackera)

w 1956 roku w koncernie Wacker Chemie rozpoczęto prace nad katalityczną wersją reakcji etylenu z chlorkiem palladu i wodą

proces znany jest pod nazwą procesu Wackera (Wackera-Smidta)

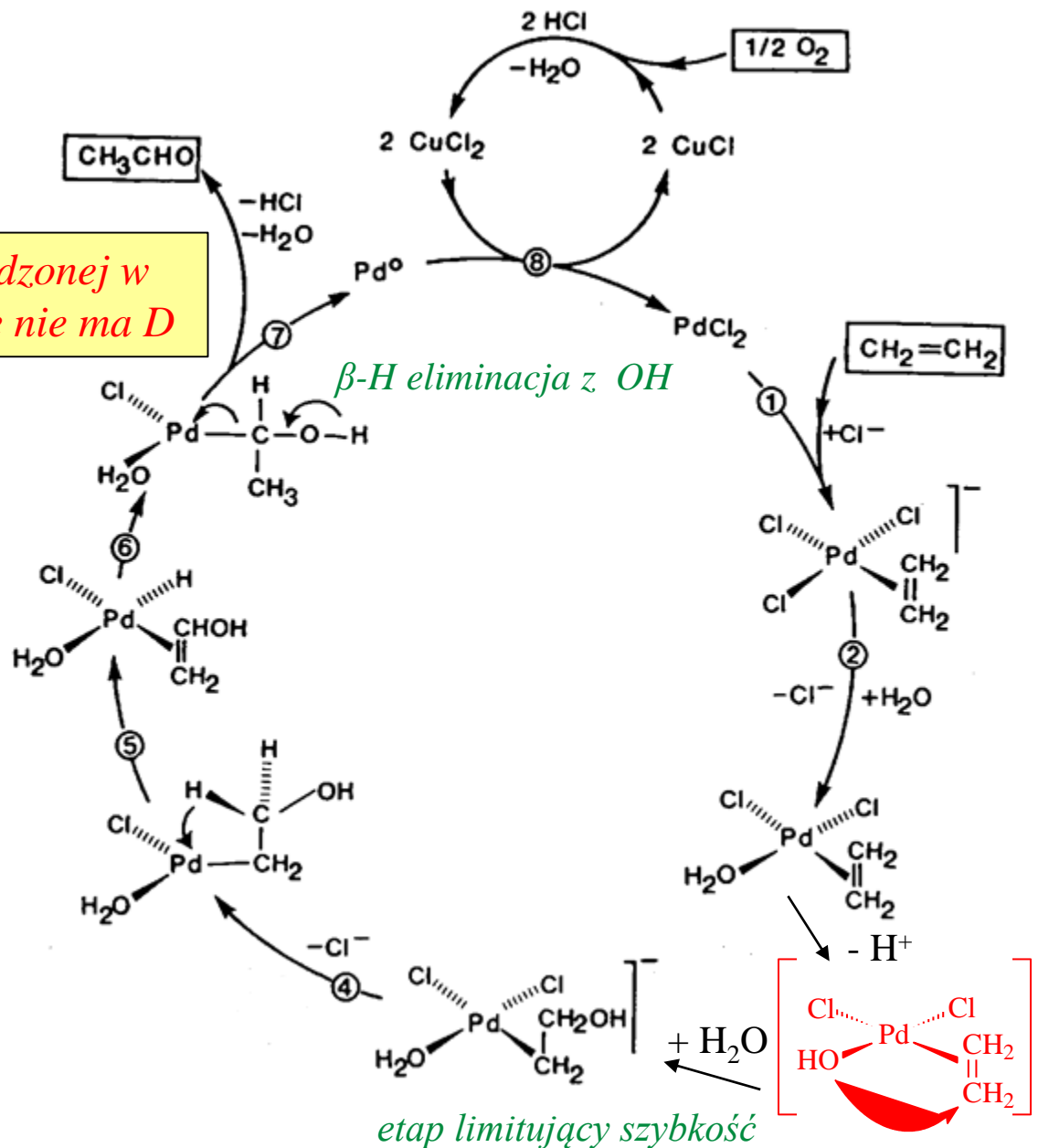


Utlenianie terminalnych olefin (w warunkach procesu Wackera)

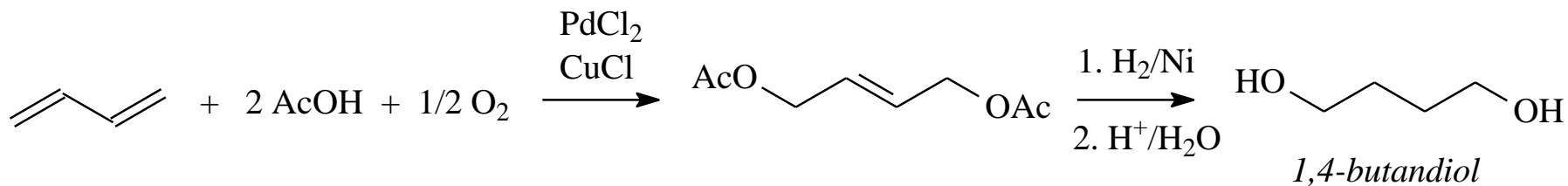
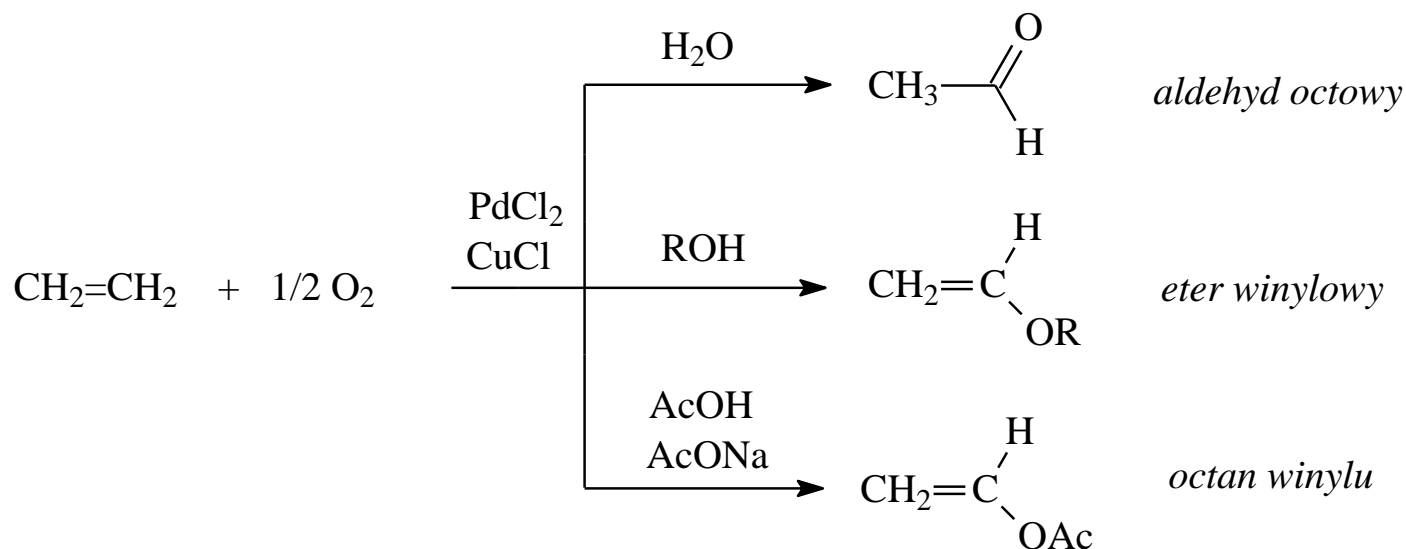


Mechanizm procesu Wackera

dla reakcji prowadzonej w D_2O w aldehydzie nie ma D



Utlenianie olefin (modyfikacje procesu Wackera)

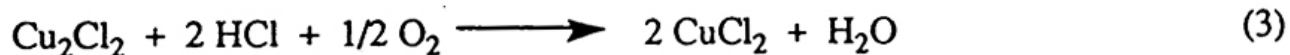
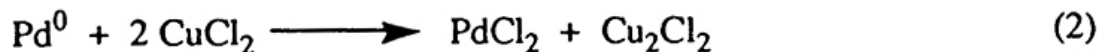
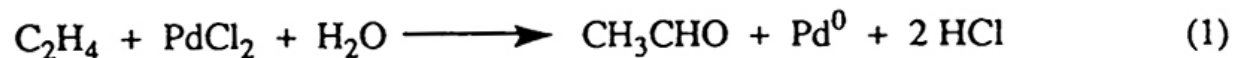


Proces Wackera: rozwiązania technologiczne

stosowany w jednej z dwóch wersji:

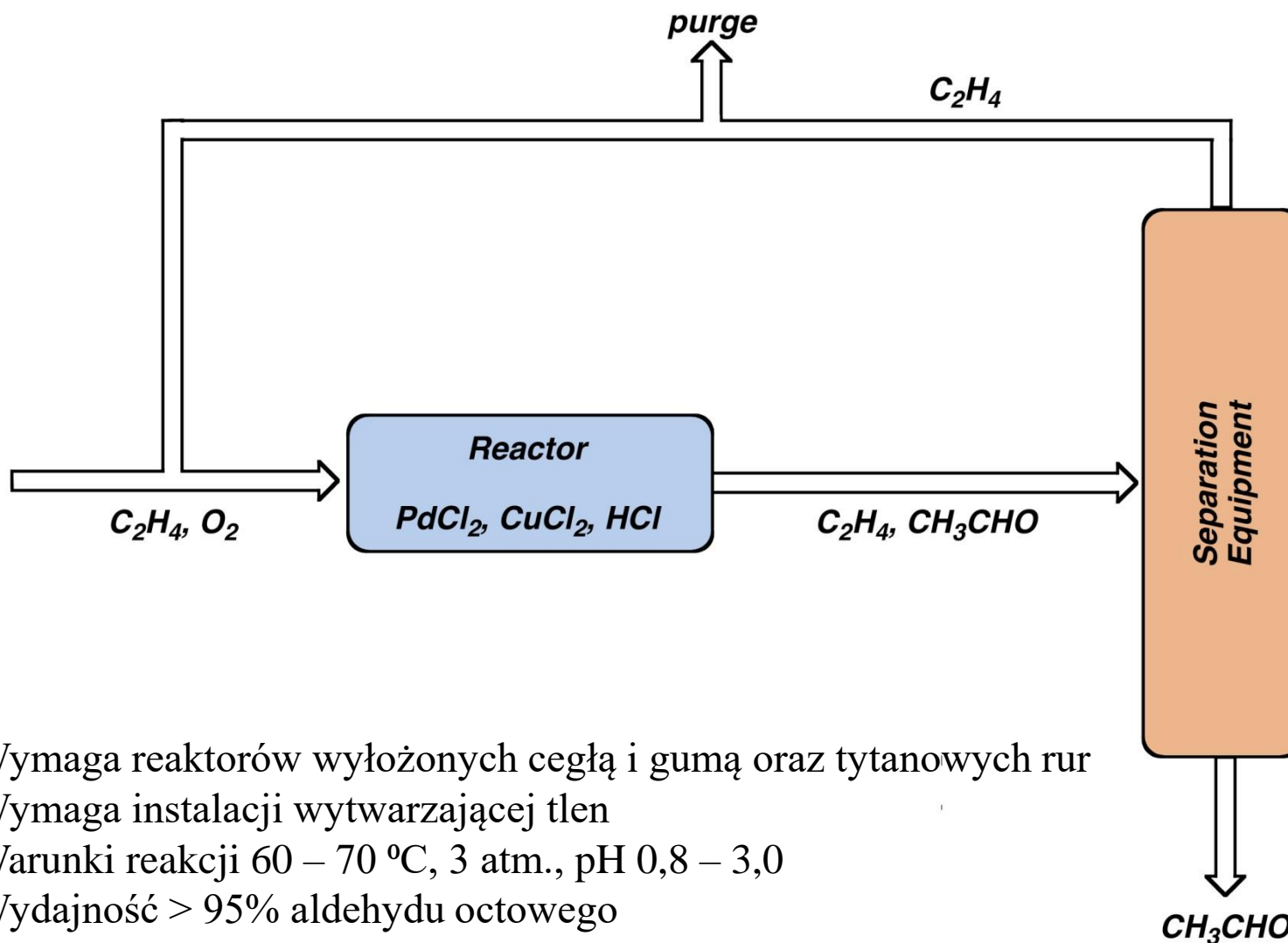
jednoetapowy: katalizator jest regenerowany *in situ*, w jednym reaktorze zachodzą wszystkie trzy reakcje, utlenianie czystym tlenem

dwuetapowy: katalizator jest regenerowany w osobnym reaktorze, w którym zachodzą reakcje (2) i (3)



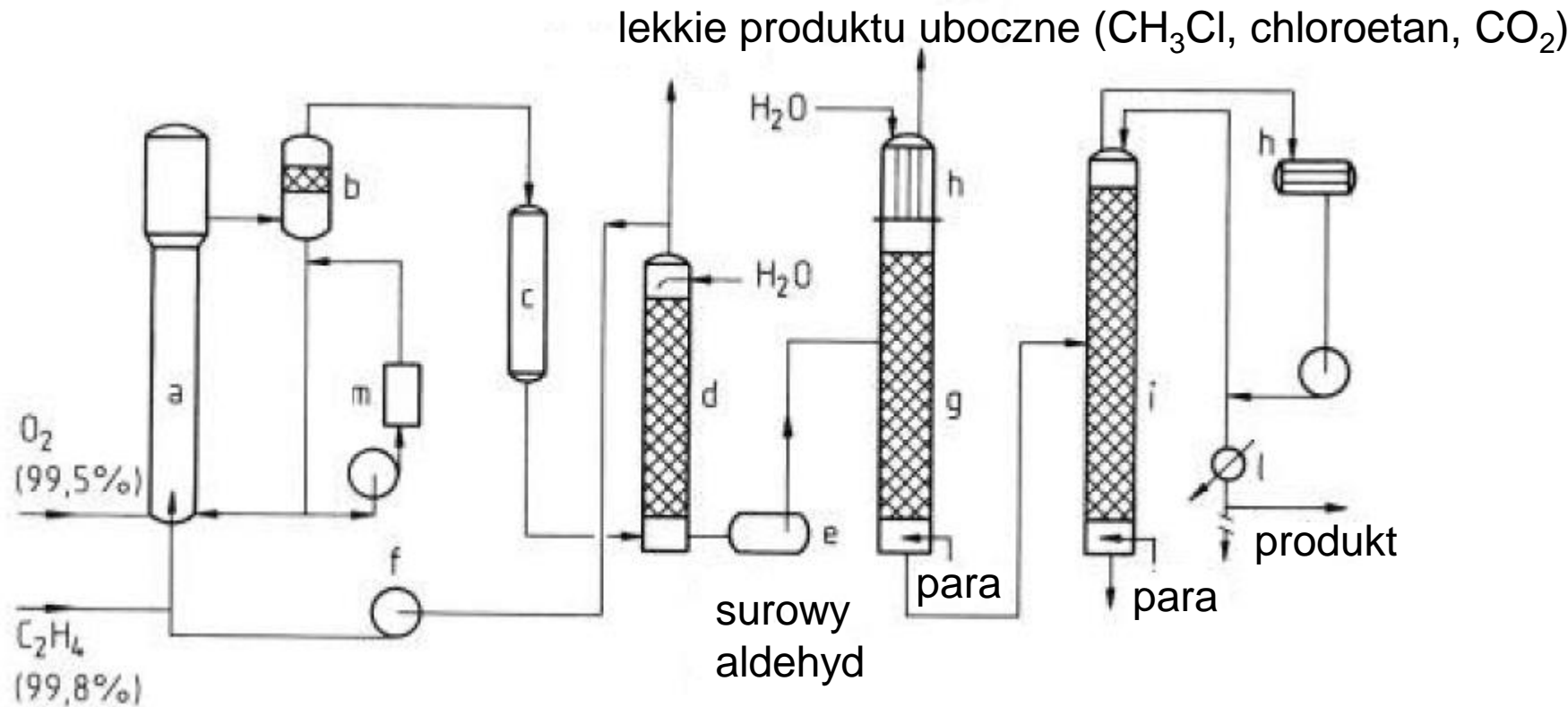
obie wersje mają swoje wady i zalety i podobne koszty wytwarzania produktu

Jednoetapowy proces Wackera: schemat ideowy



- Wymaga reaktorów wyłożonych cegłą i gumą oraz tytanowych rur
- Wymaga instalacji wytwarzającej tlen
- Warunki reakcji 60 – 70 °C, 3 atm., pH 0,8 – 3,0
- Wydajność > 95% aldehydu octowego

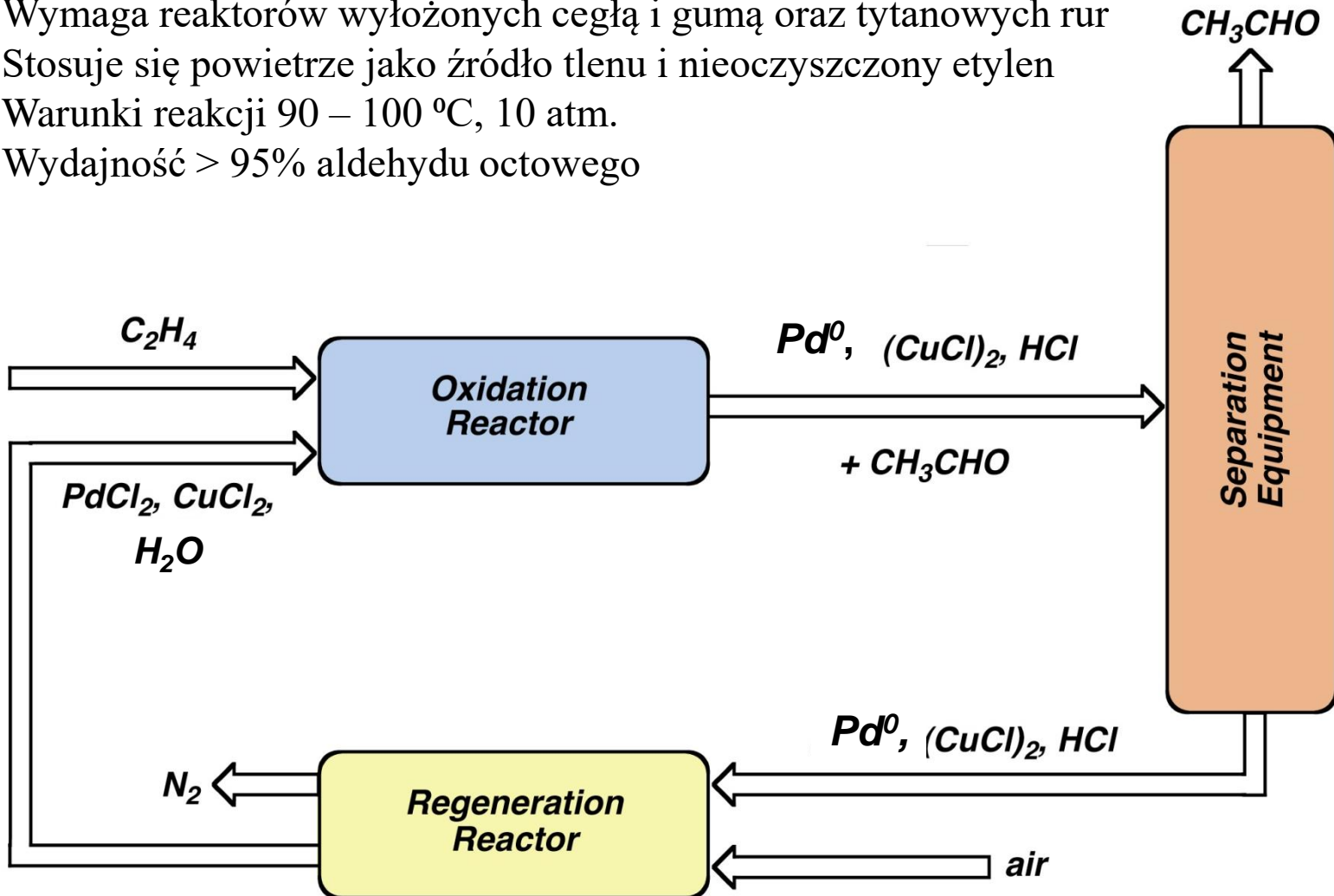
Jednoetapowy proces Wackera: uproszczony schemat technologiczny



a) reaktor; b) separator; c) chłodnica; d) płuczka wieżowa; e) zbiornik surowego aldehydu; f) kompresor; g) destylacja lotnych produktów ubocznych; i) kolumna destylacyjna; h) skraplacze; l) chłodzenie produktu; m) regeneracja katalizatora

Dwuetapowy proces Wackera: schemat ideowy

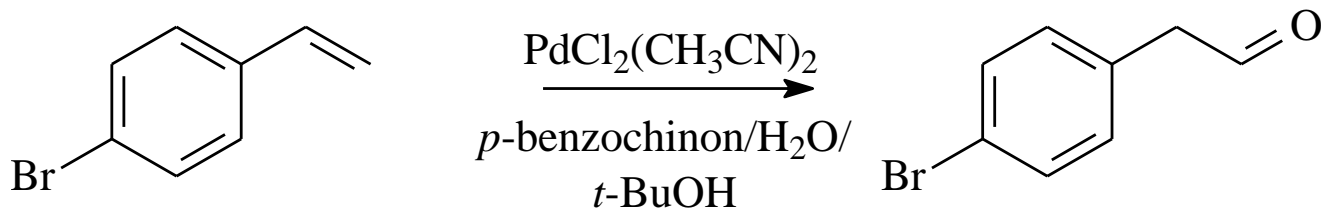
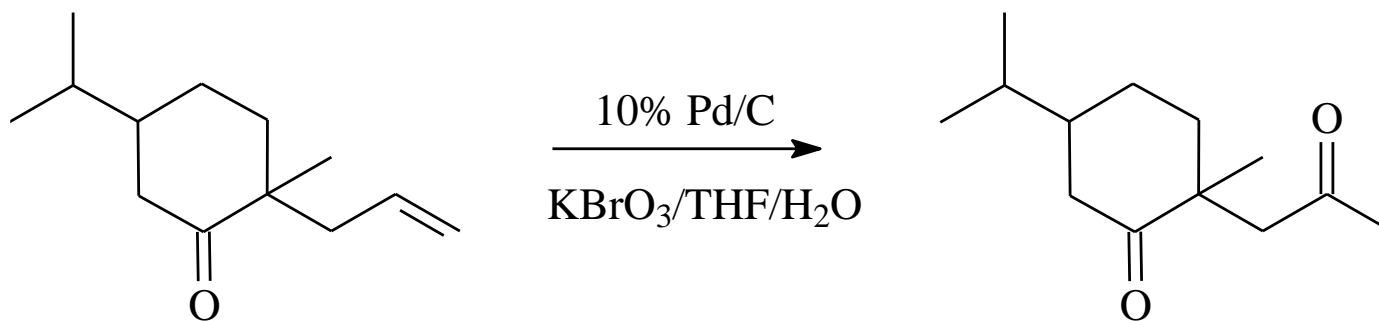
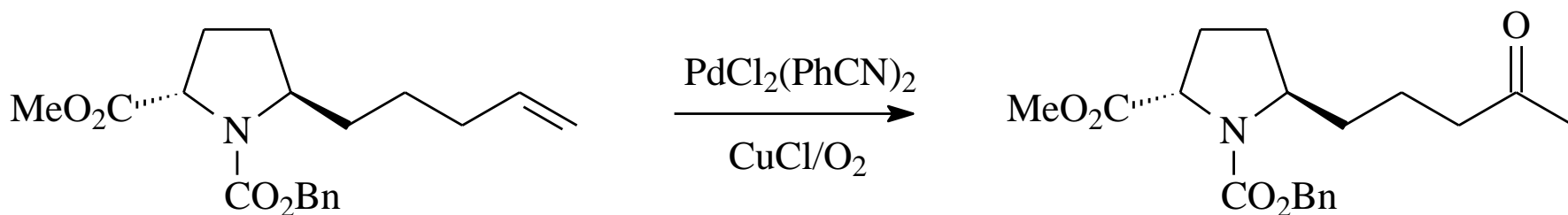
- Wymaga reaktorów wyłożonych cegłą i gumą oraz tytanowych rur
- Stosuje się powietrze jako źródło tlenu i nieoczyszczony etylen
- Warunki reakcji 90 – 100 °C, 10 atm.
- Wydajność > 95% aldehydu octowego



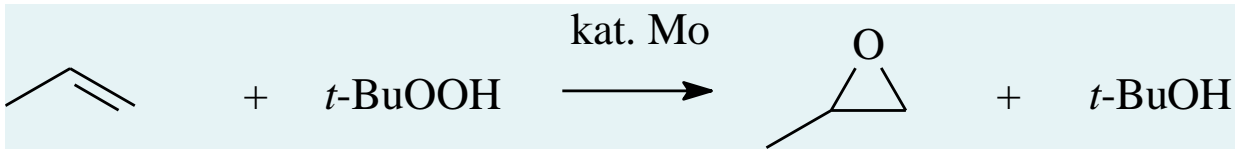
Instalacja syntezy aldehydu octowego (proces Wackera)



Przykłady zastosowań utleniania olefin w syntezie organicznej

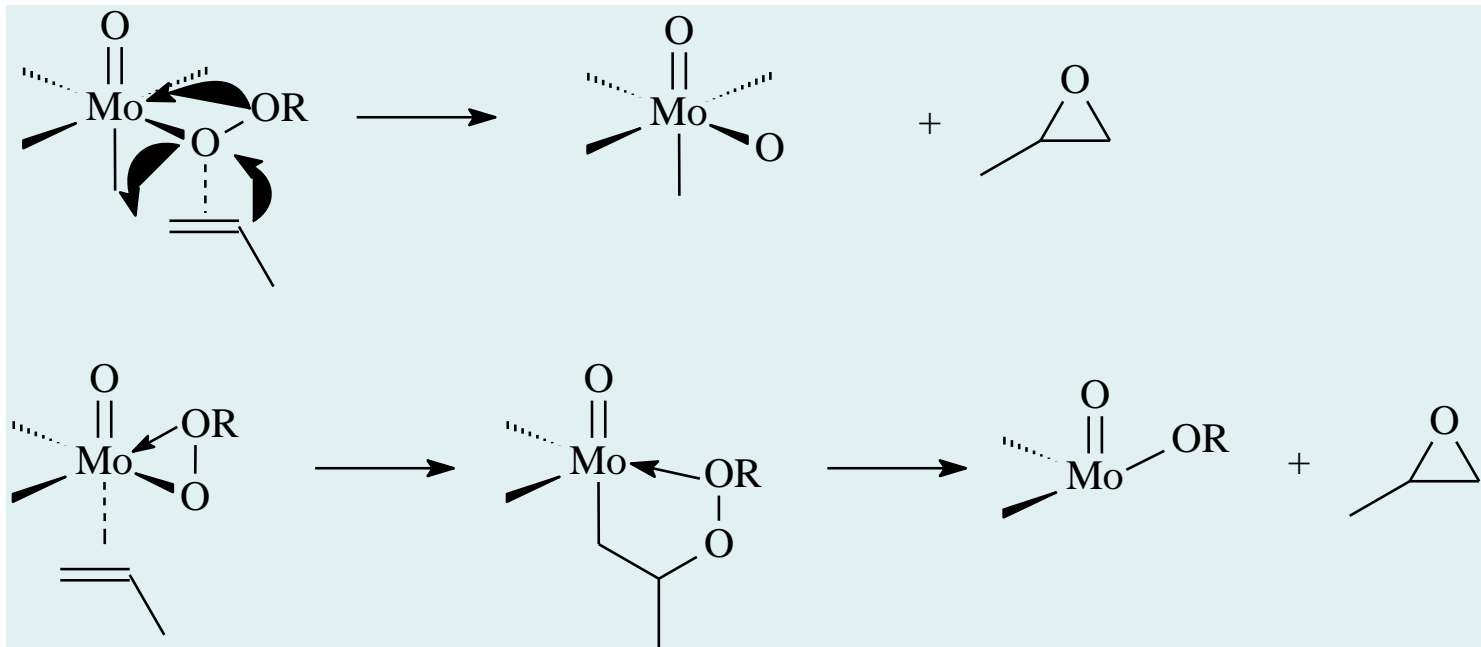


Epoksydacja propenu

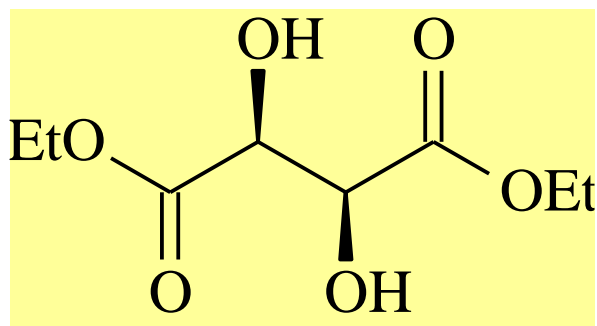
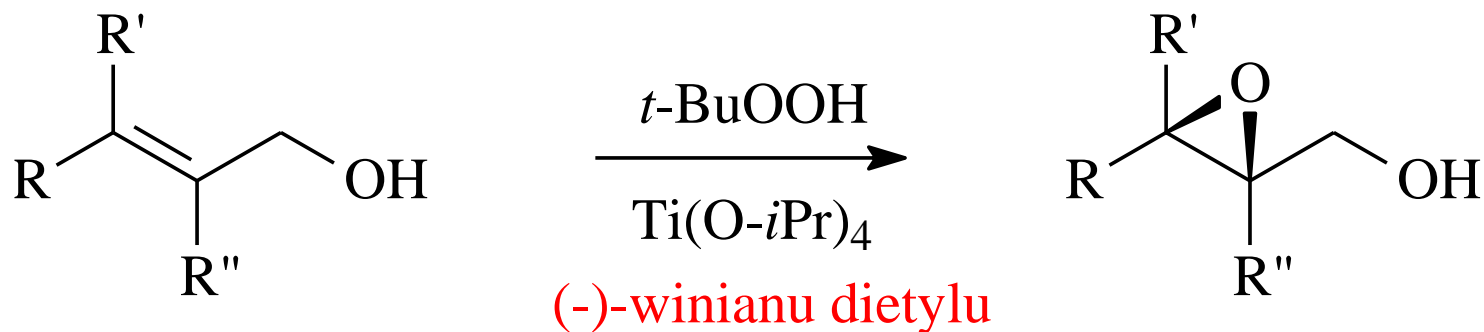


utleniaczem jest wodoronadtlenek t-butyłu, prekursorem katalizatora jest $\text{Mo}(\text{CO})_6$

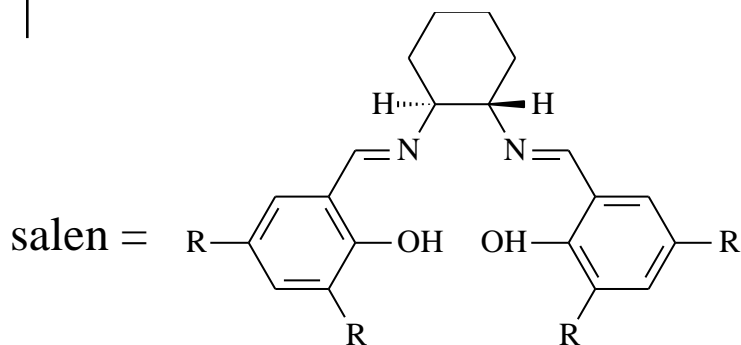
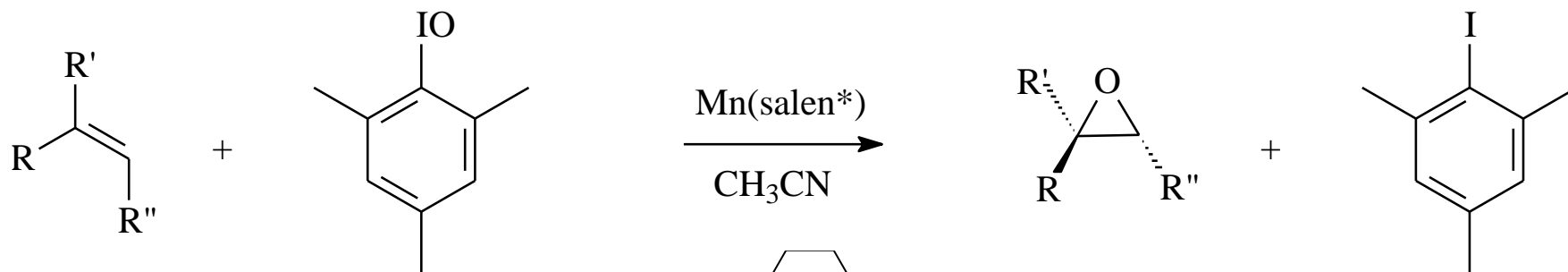
dwa dyskutowane mechanizmy (pierwszy bez wiązania M-C):



Epoksydacja Sharplessa (*Sharpless epoxidation*)



Epoksydacja Jacobsena-Katsuki



mechanizm prawdopodobnie bez przejściowego wiązania M-C

