

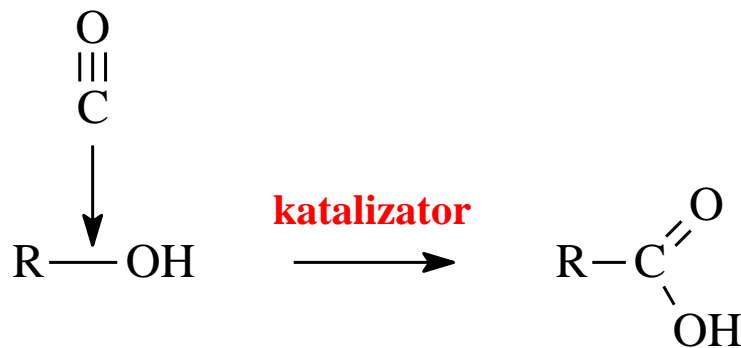
Kataliza hetero- i homofazowa

Część II:

Kataliza kompleksami metali

Wykład 3

Reakcje karbonylowania katalizowane kompleksami metali



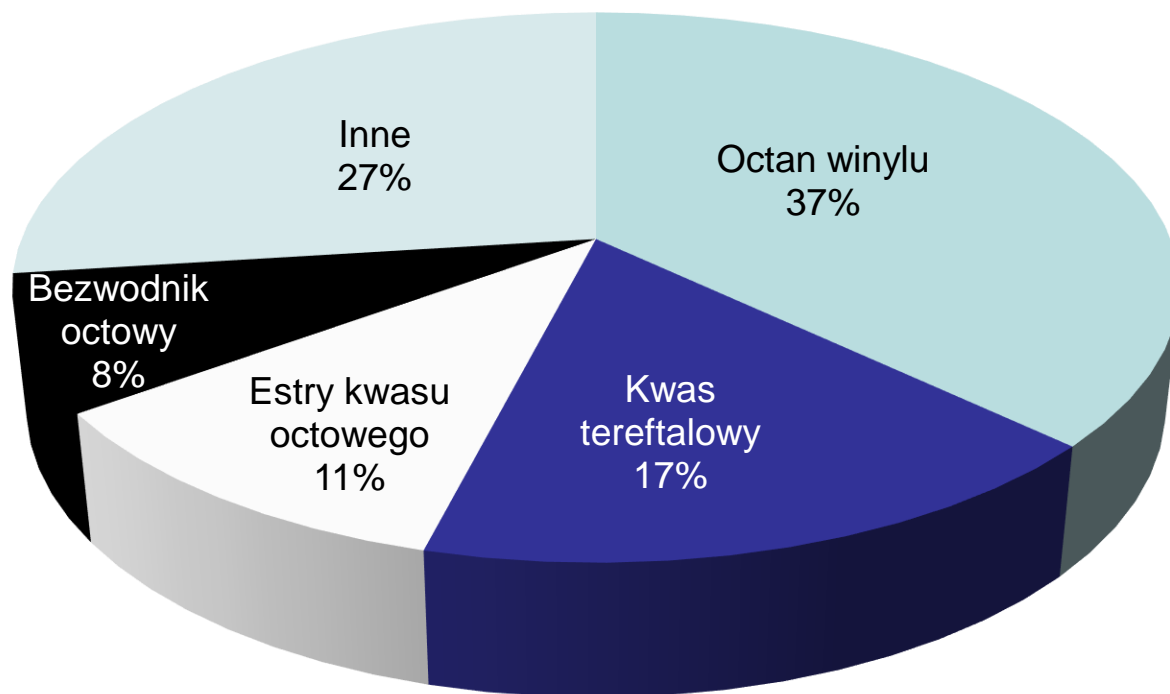
Kwas octowy

Kwas octowy jest produkowany na świecie w ilości ok. 14 mln ton rocznie (2017)

Zastosowania:

- octan winylu (produkcja pochłania 1/3 produkcji kwasu octowego)
- estry
- kwas chlorooctowy
- produkcja sztucznego jedwabiu
- przemysł farmaceutyczny (np. aspiryna, acetylowanie kwasu salicylowego)
- esencja octowa (roztwór 80%)
- przemysł spożywczy (produkt fermentacji octowej)
- jako rozpuszczalnik (np. w syntezie kwasu tereftalowego, proces Amoco).

Światowe zużycie kwasu octowego

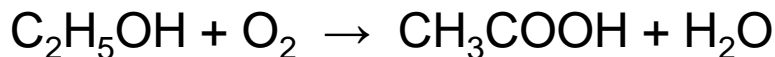


Pochodne kwasu octowego

Pochodne kwasu octowego	Zastosowania
Octan winylu	Farby, powłoki ochronne, kleje, tekstylia, polimery
Kwas tereftalowy	Butelki, tekstylia, włókna poliestrowe
Estry kwasu octowego	Farby, powłoki ochronne, tusze, szczeliwa, kleje w zastosowaniach farmaceutycznych
Bezwodnik octowy	Włókna octanu celulozy, tworzywa sztuczne, farmaceutyki takie jak aspirina
Inne	Odczynniki chemiczne

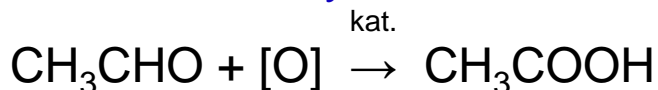
Metody syntezy kwasu octowego

- Fermentacja (utlenianie) etanolu:



proces wykorzystywany obecnie tylko do celów przemysłu spożywczego

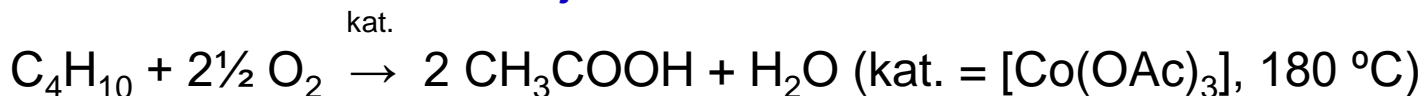
- Utlenianie acetaldehydu:



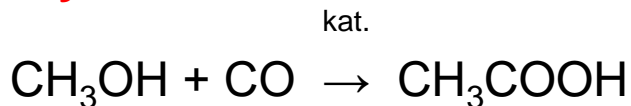
- Bezpośrednie utlenianie etylenu



- Utlenianie butanu w fazie ciekłej:



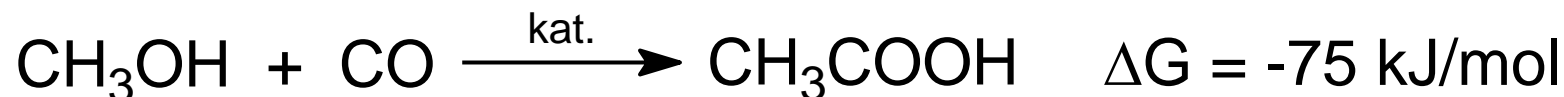
- **Karbonylowanie metanolu:**



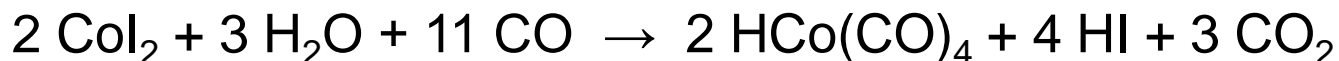
Katalizatorami stosowanymi w przemyśle są kompleksy Co, Rh, Ir (grupa 9)

Procesy BASF i Monsanto syntezy kwasu octowego

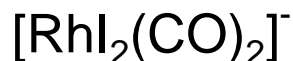
proces karbonylowania metanolu został opracowany technologicznie przez firmy BASF (1960) i Monsanto (1968); różniły się katalizatorami i warunkami reakcji



Katalizator procesu BASF:



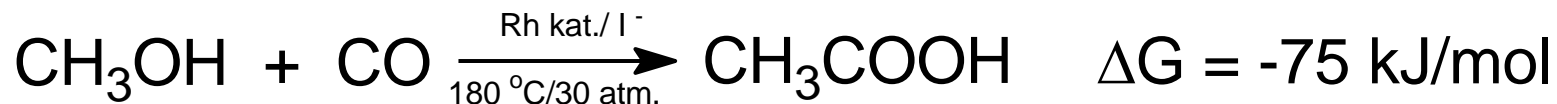
Katalizator procesu Monsanto:



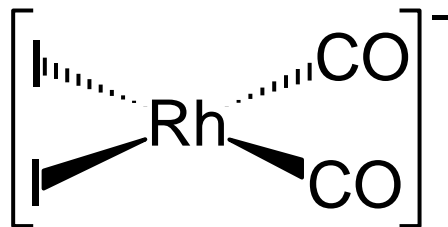
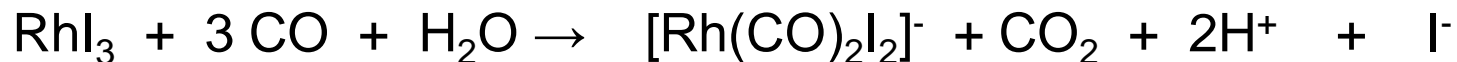
	Co (BASF)	Rh (Monsanto)
P (bar)	500-700	30-40
T (°C)	230	180
Concentration (M)	0.1	0.001
Selectivity (%)	90	99
Byproducts	CH ₄ , EtOH, CH ₃ CHO, CO ₂	None

Synteza kwasu octowego: proces Monsanto

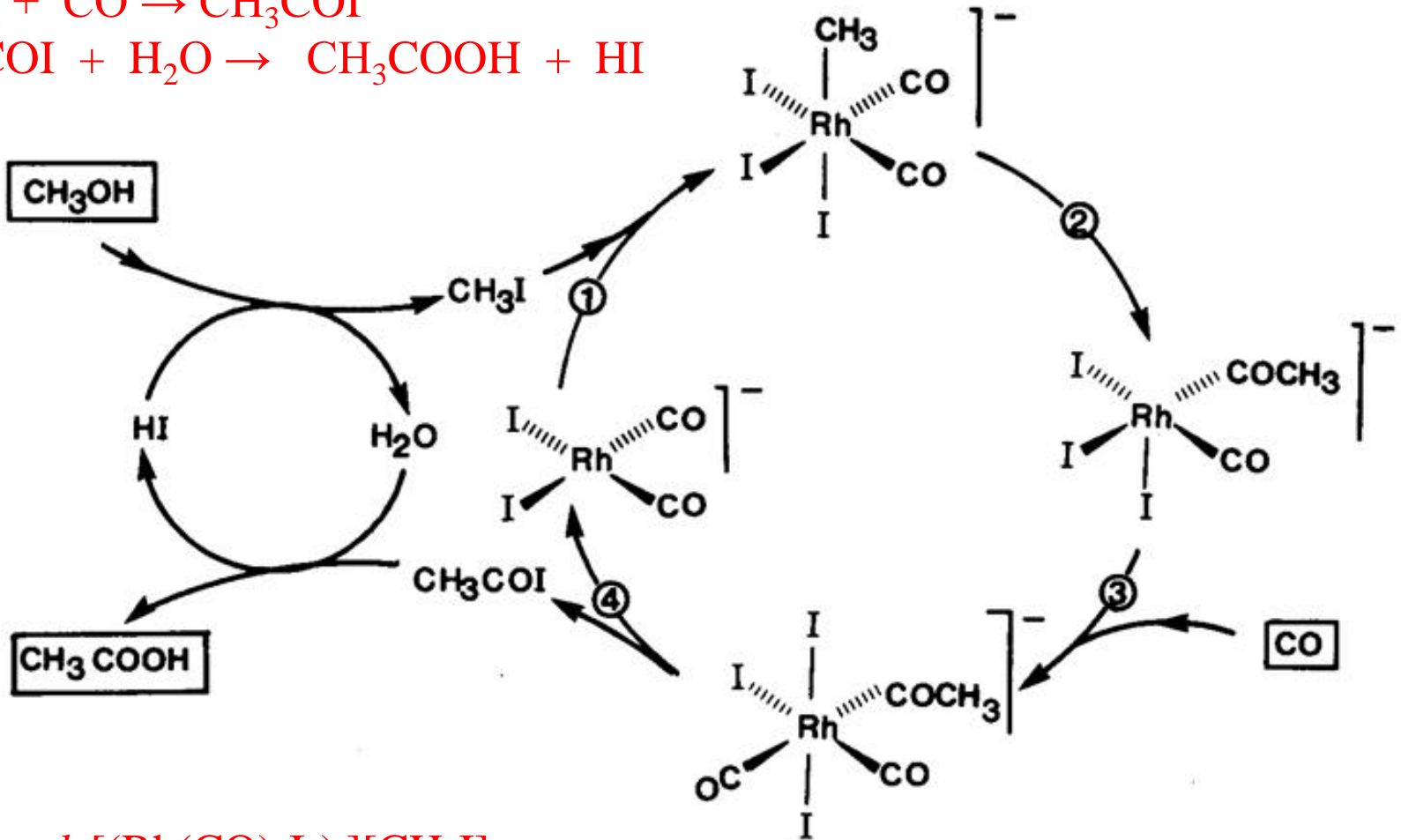
opracowany przez amerykański koncern Monsanto w 1968 roku;
pierwsza fabryka została uruchomiona 1970 roku i proces ten
zdominował produkcję kwasu octowego do końca XX wieku



katalizatorem jest kompleks $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (powstaje z soli Rh(III) i I⁻)

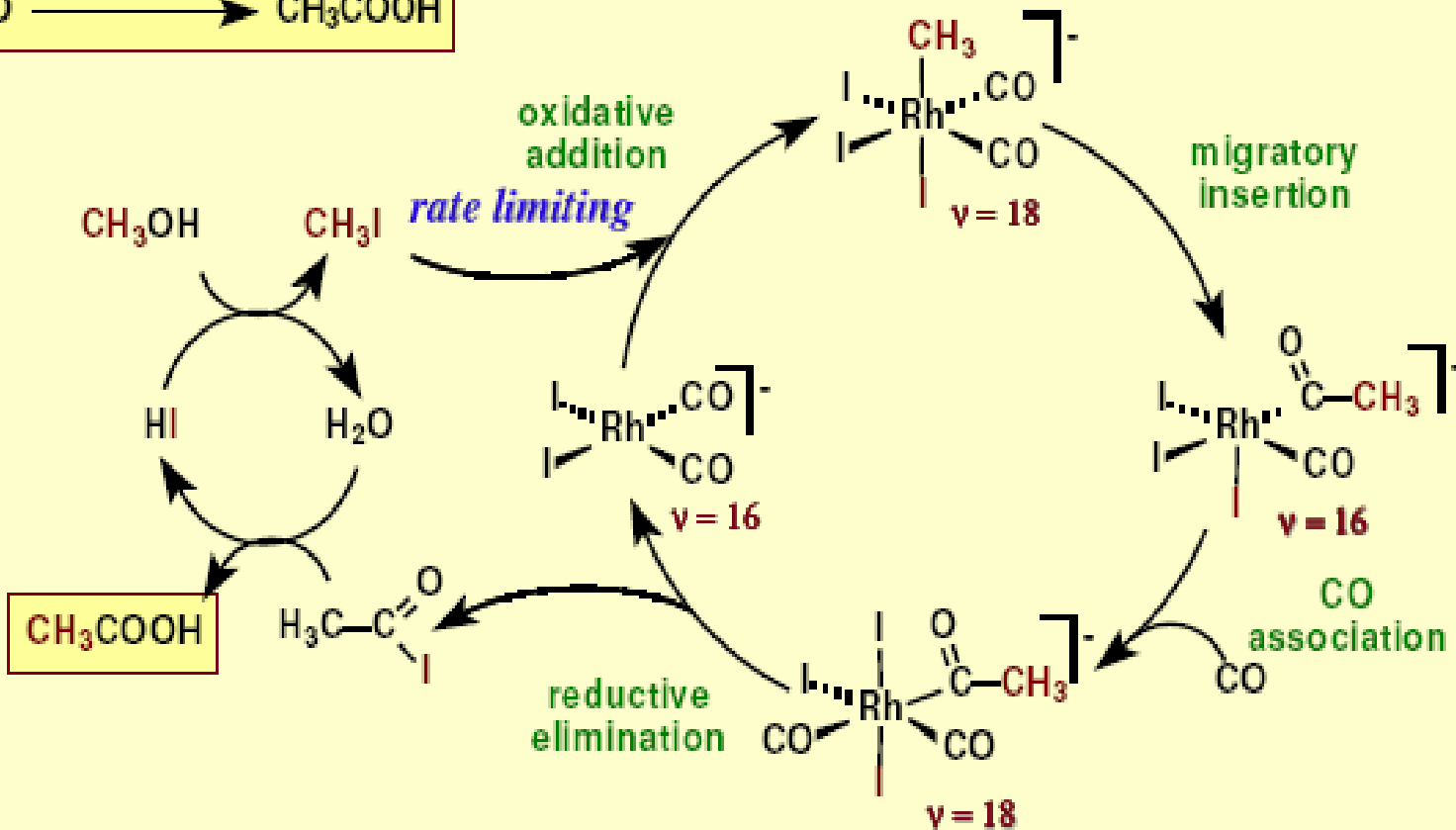
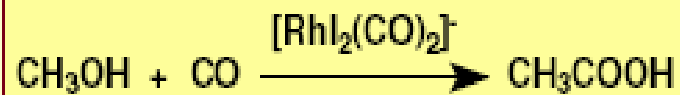


Mechanizm syntezy kwasu octowego metodą Monsanto

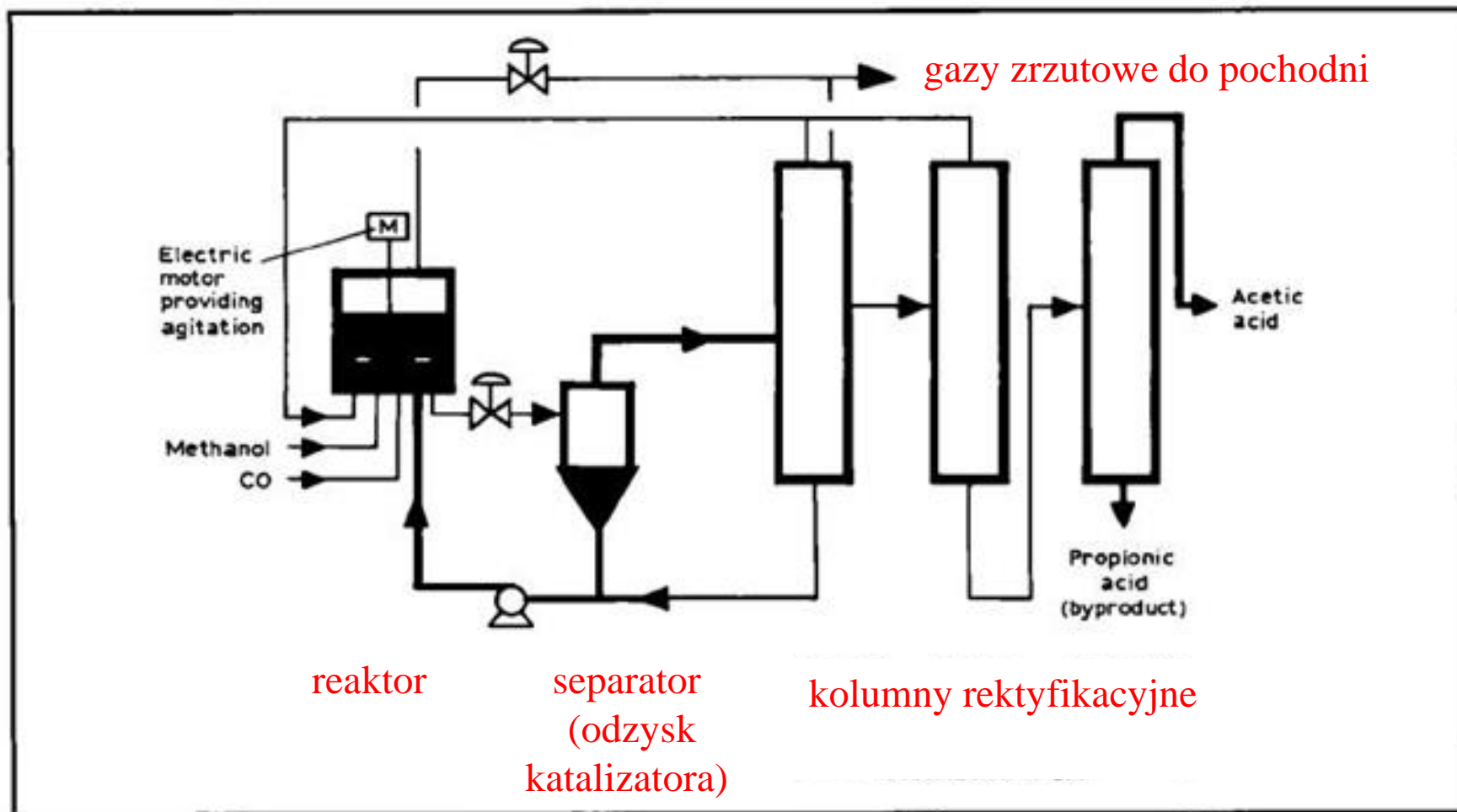


$$v = k [(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2)^-][\text{CH}_3\text{I}]$$

Mechanizm syntezy kwasu octowego metodą Monsanto



Uproszczony schemat instalacji procesu Monsanto



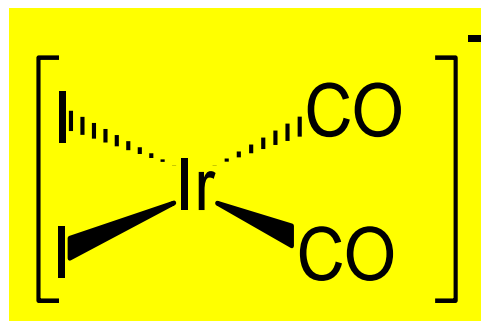
reakcje uboczne: konwersja CO z parą wodną: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
powstawanie metanu i kwasu propionowego

Instalacja produkcji kwasu octowego



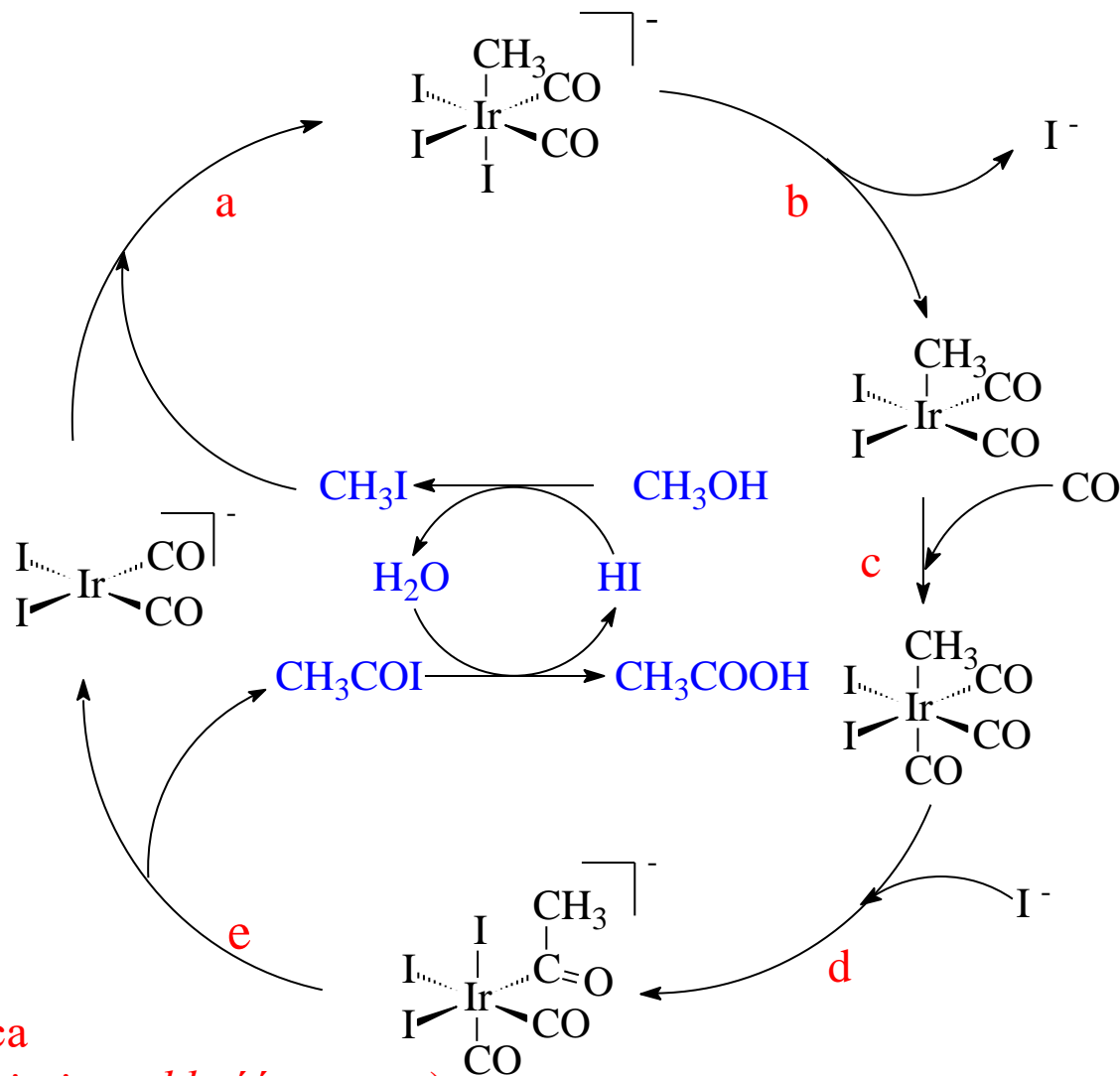
Synteza kwasu octowego: proces Cativa

Opracowany przez brytyjski koncern BP Chemicals w 1996 roku. Reakcje są takie same jak w procesie Monsanto, ale zastosowano katalizator irydowy



- reakcja jest ok. 150 razy szybsza niż przy zastosowaniu katalizatora Rh
- addycja utleniająca CH_3I do $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (a) nie jest etapem limitującym szybkość procesu
- powolnym procesem jest migracja/insercja CO w $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (b)
- migracja/insercja CO zachodzi znacznie szybciej w $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_3\text{I}_2]$, to jest jeżeli najpierw zajdzie dysocjacja I^- (b)

Mechanizm procesu Cativa



a: addycja utleniająca

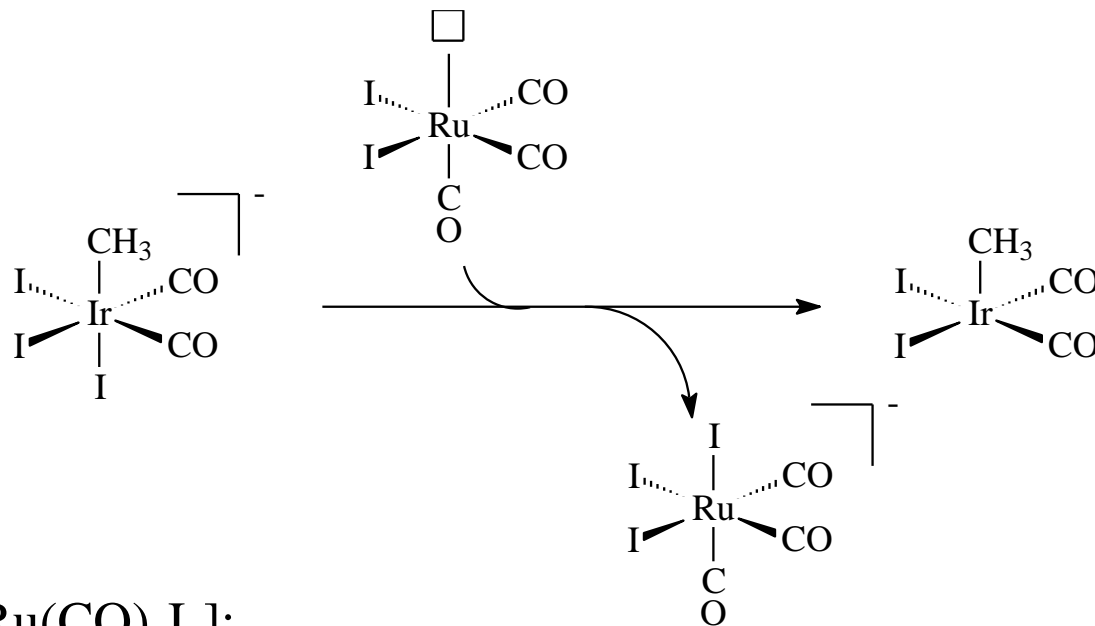
b: dysocjacja I^- (limituje szybkość procesu)

c: koordynacja CO

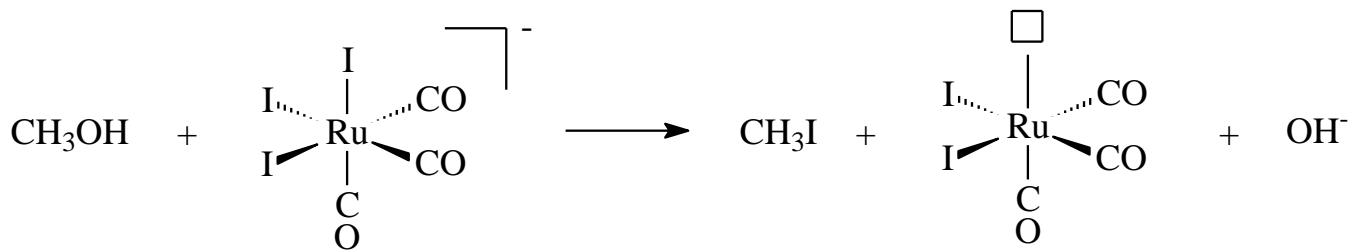
d: insercja/migracja CO ; e: eliminacja jodku kwasowego

Mechanizm procesu Cativa

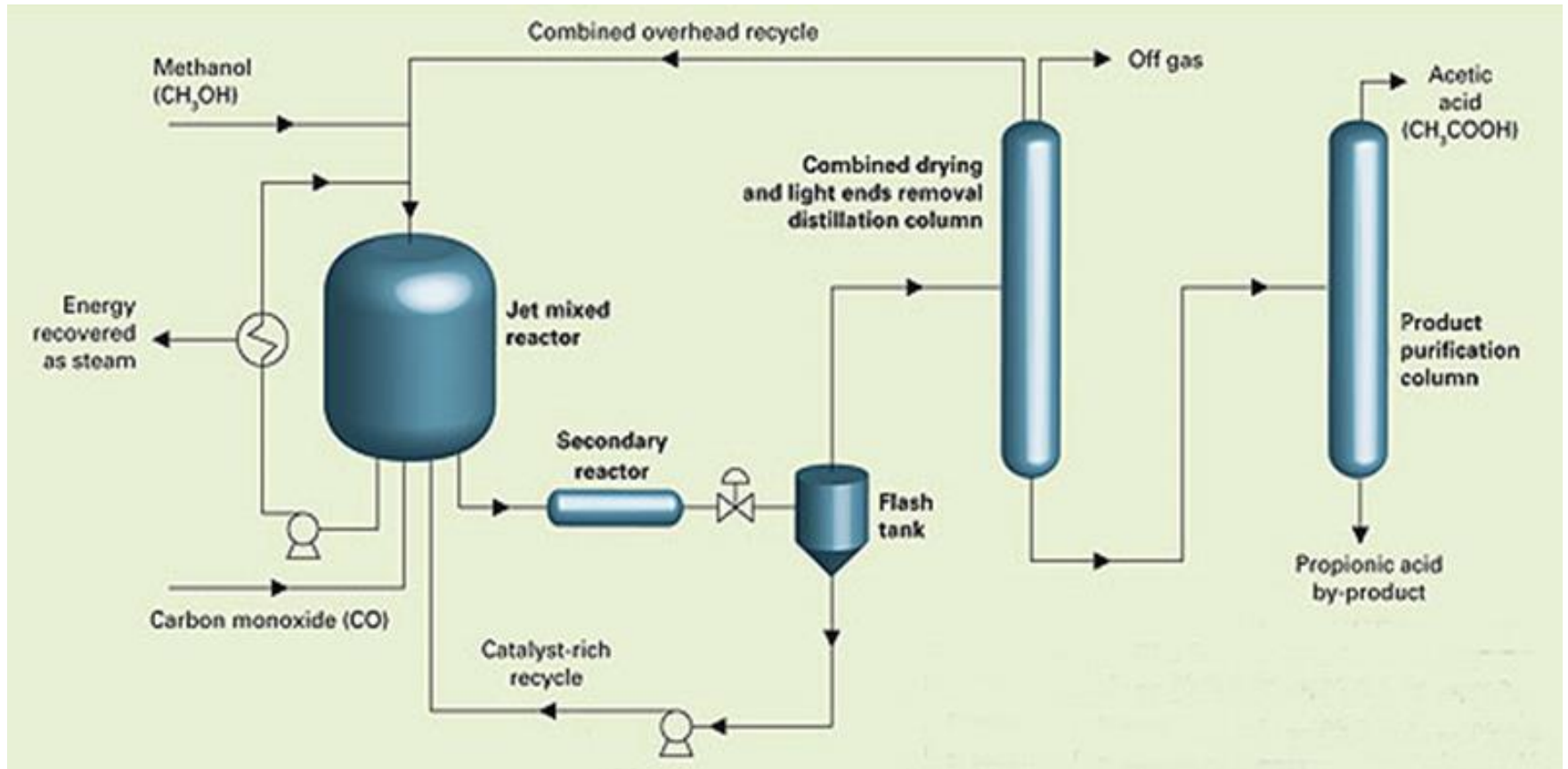
stwierdzono, że dodanie $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ lub innych nieorganicznych jodków znacznie zwiększa szybkość dysocjacji I^- w $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$



regeneracja $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]$:



Uproszczony schemat instalacji procesu Cativa



Zalety procesu Cativa w porównaniu z procesem Monsanto

- Iryd jest znacznie tańszy niż rod
- Kompleksy irydu są bardziej stabilne niż rodu i są trwałe w szerszym zakresie parametrów procesu, iryd jest odzyskiwany jako IrI_3
- Reakcja jest znacznie szybsza i ilości produktów ubocznych są mniejsze, co redukuje koszty oczyszczania produktu; np. kolumny destylacyjne ogrzewane są parą wodną i jej zużycie jest o 30% mniejsze niż w procesie Monsanto
- Stopień konwersji CO wzrasta z około 85% do ponad 94%
- Stosuje się niższe stężenie H_2O co zmniejsza udział konwersji CO z parą wodną do CO_2 . W procesie Cativa wydzielą się około 30% mniej CO_2 na tonę produktu niż w procesie Monsanto

Proces Cativa ma 20 lat



proces jest realizowany w ośmiu fabrykach na świecie
dotychczas wyprodukowano w ten sposób 40 milionów ton



zaspakaja 20% światowego zapotrzebowania na CH_3COOH

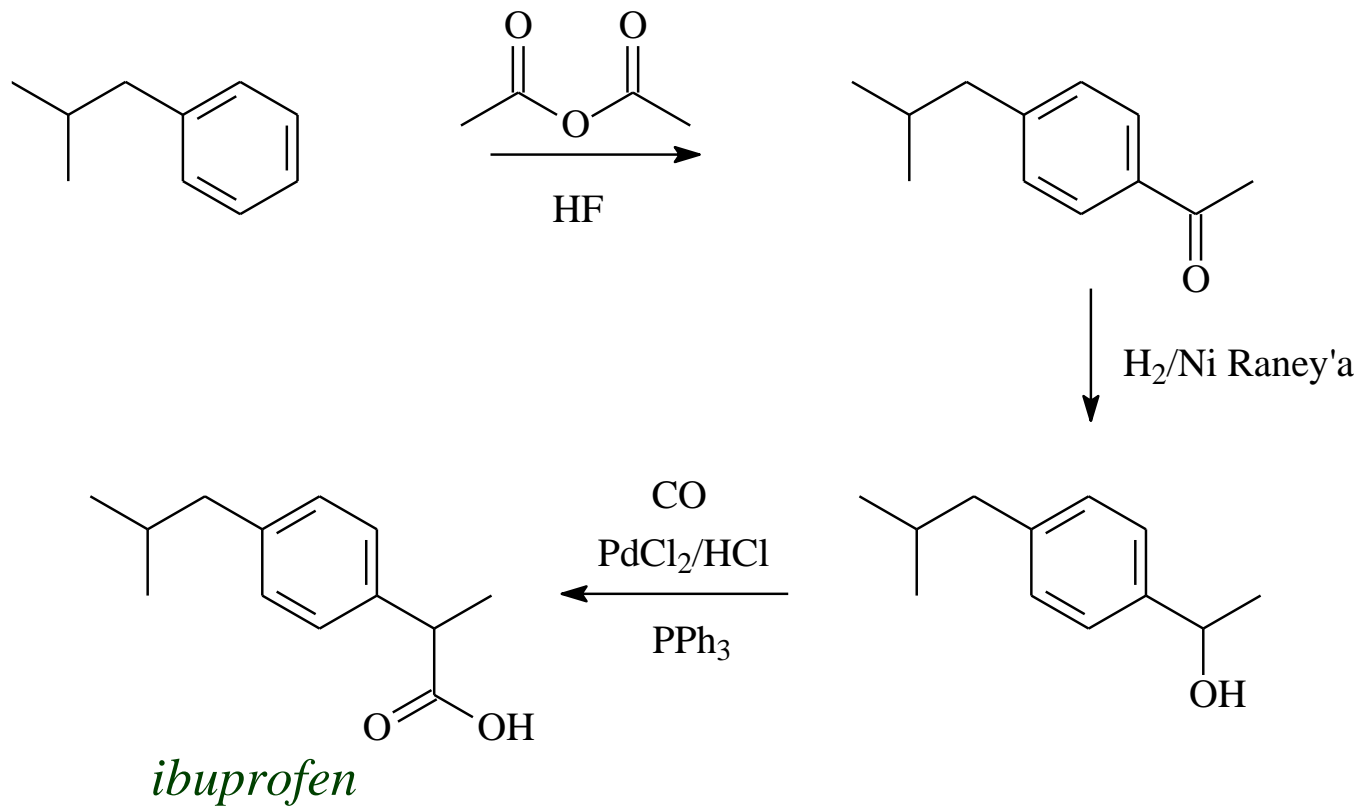
CATIVA PLANTS AROUND THE WORLD



The Cativa process is a method for the production of acetic acid by the carbonylation of methanol using an iridium catalyst system.

(materiały promocyjne firmy BP)

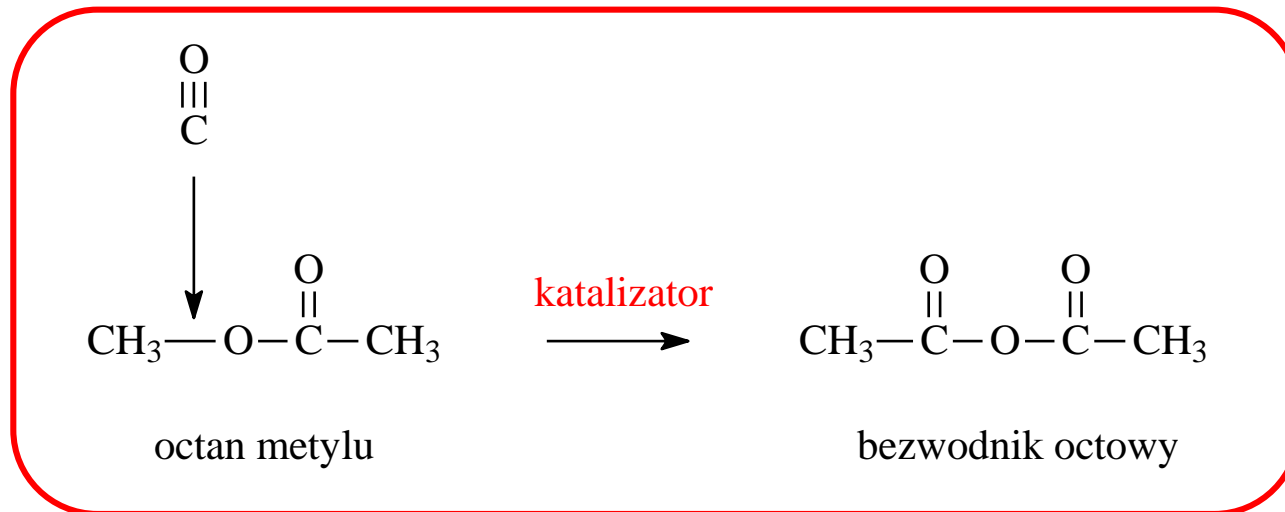
Karbylowanie alkoholu w syntezie ibuprofenu



proces Hoechst-Celanese, skala 3500 ton/rok

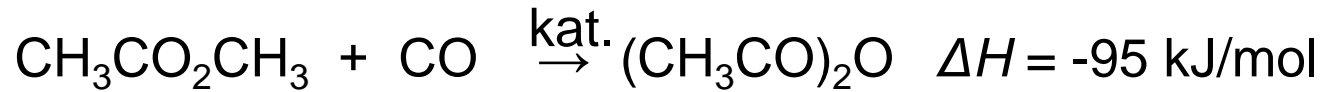
Bezwodnik octowy

bezwodnik octowy jest bardziej przydatnym odczynnikiem w przemyśle chemicznym niż kwas octowy, dlatego potrzebny jest proces jego wytwarzania bez konieczności syntezy kwasu octowego w oddzielnej instalacji, reakcja polega formalnie na insercji CO w wiązanie CH₃-O w octanie metylu

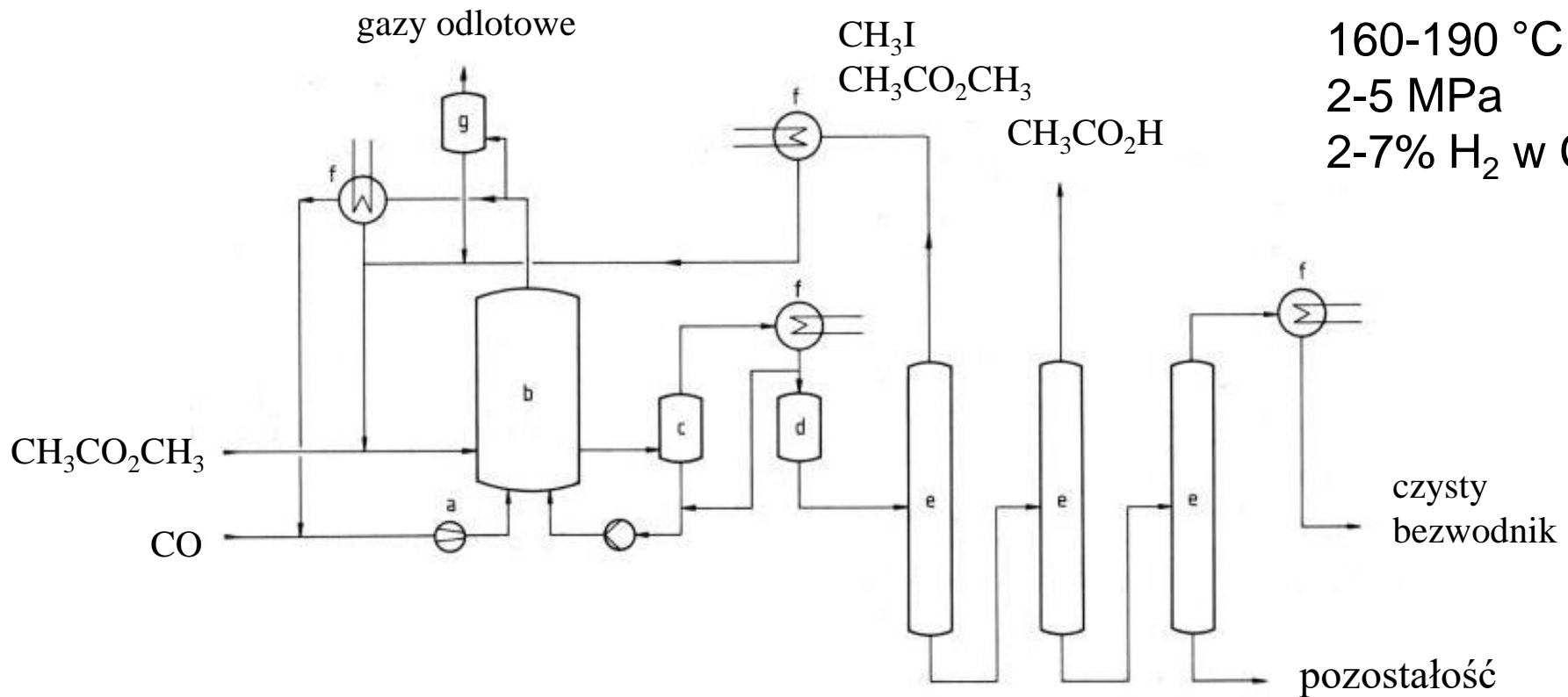


technologia została opracowana przez firmy Eastman Chemicals i Halcon Chemical Company w latach 1980 i korzysta z podobnych rozwiązań i katalizatorów jak proces Monsanto

Schemat technologiczny wytwarzania bezwodnika octowego metodą Eastman-Halcon



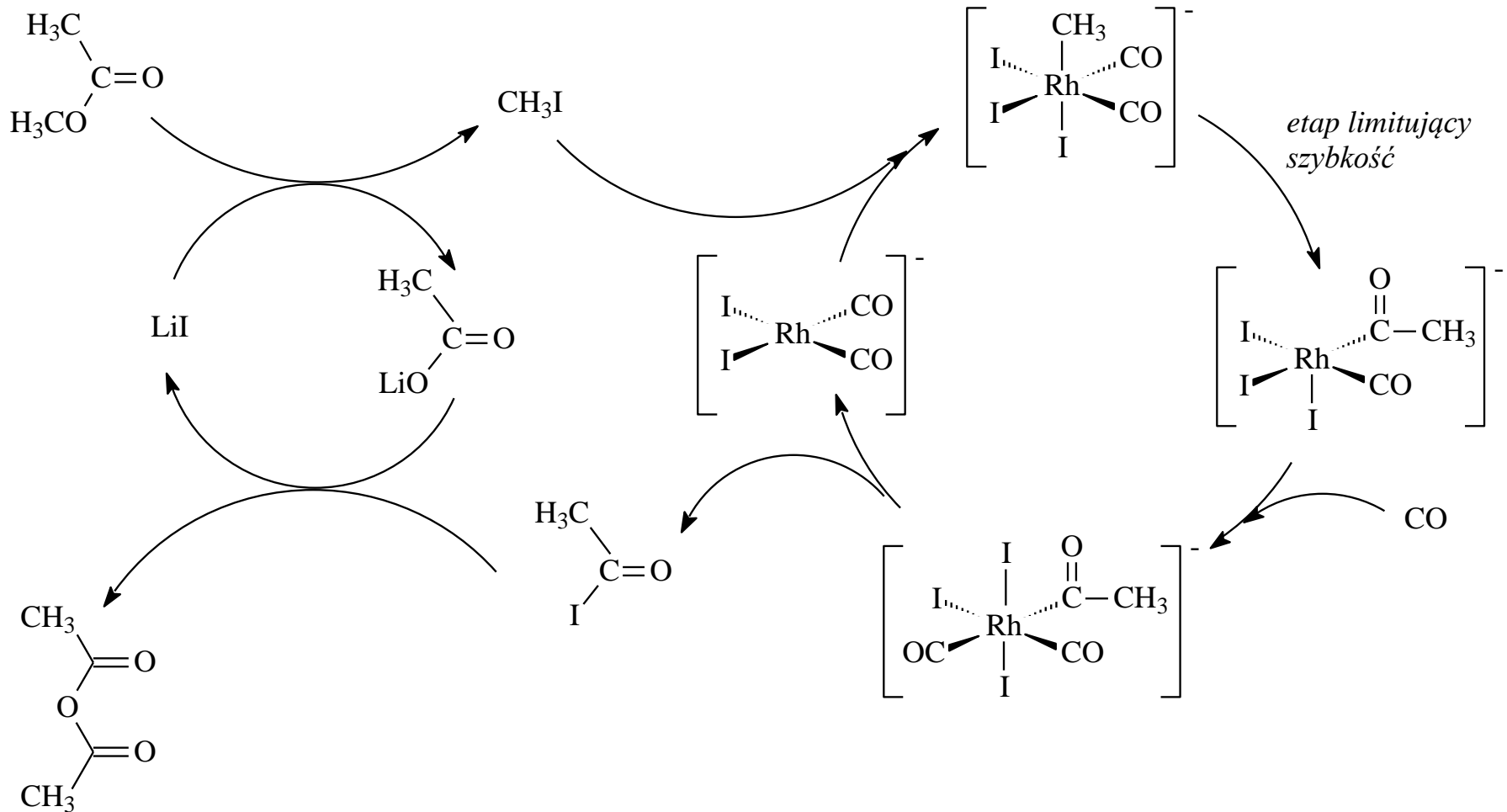
faza ciekła
160-190 °C
2-5 MPa
2-7% H₂ w CO



a) kompresor; b) reaktor, c); wyparka d) adsorber; e) kolumny destylacyjne; f) skraplacz; g) płuczka

Mechanizm syntezy bezwodnika octowego

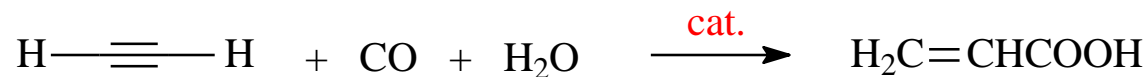
katalizator powstaje z $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, CH_3I , LiI



Karbonylowanie (synteza) Reppe (BASF, Röh m & Haas)



karbonylowanie alkinów z jednoczesnym przyłączeniem cząsteczki XH, jeżeli $\text{HX} = \text{H}_2\text{O}$ to powstaje kwas akrylowy (hydroksykarbonylowanie acetylenu):

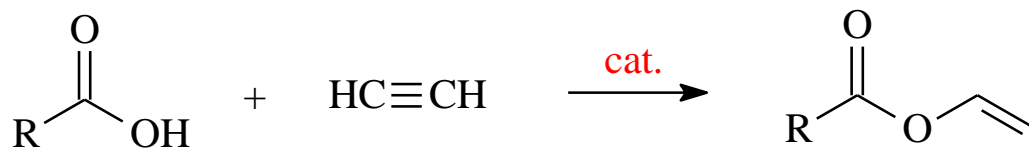


wysokociśnieniowy proces Reppe: 14 MPa, 200 °C, katalizator: $\text{NiBr}_2/\text{CuBr}_2$

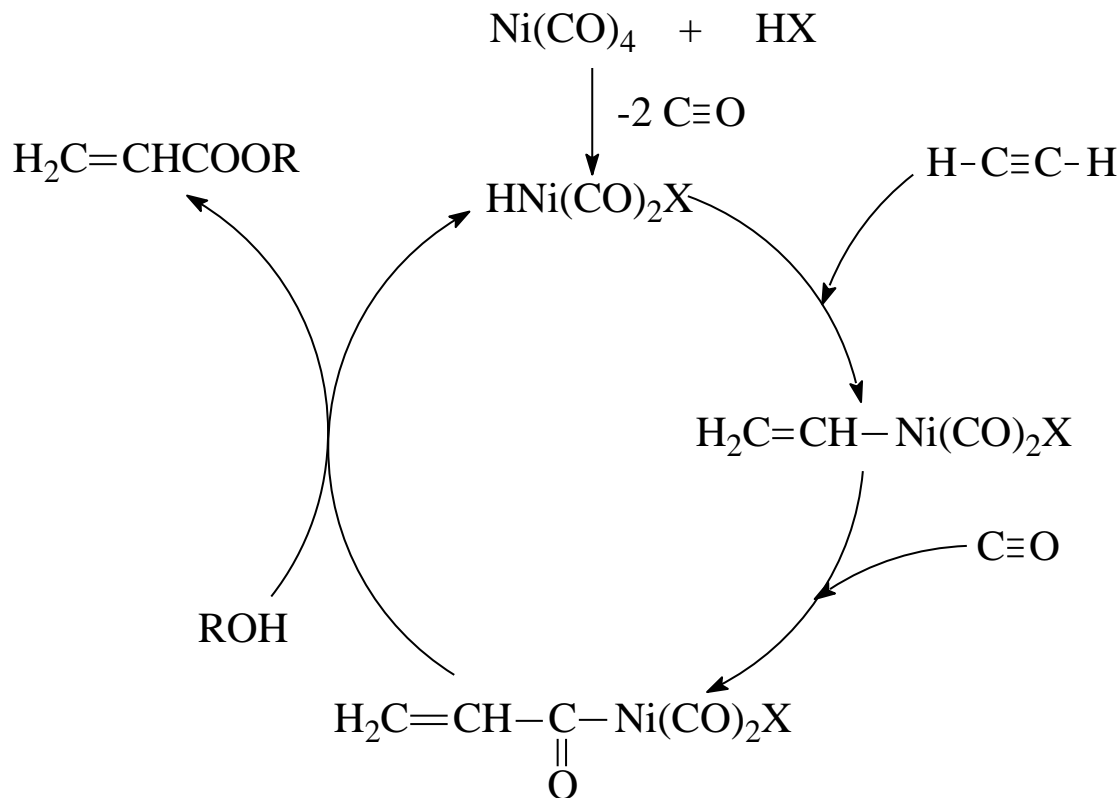
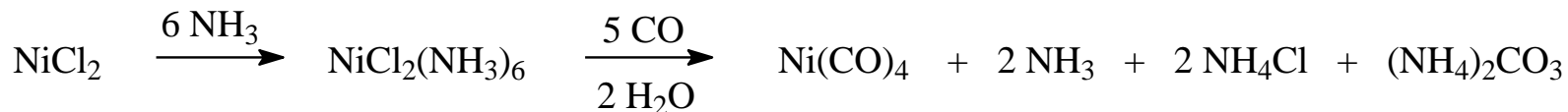
jeżeli $\text{HX} = \text{ROH}$ to powstają estry kwasu akrylowego



jeżeli CO jest częścią związku HX to powstają estry winylowe



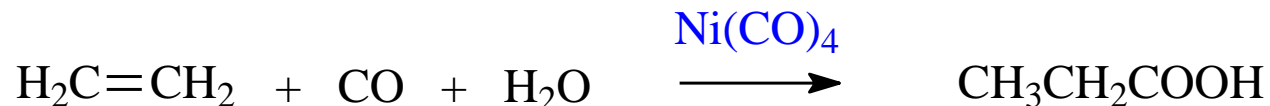
Alkoksykarbonylowanie acetylenu: proces stechiometryczny



40 °C
ciśnienie
atmosferyczne

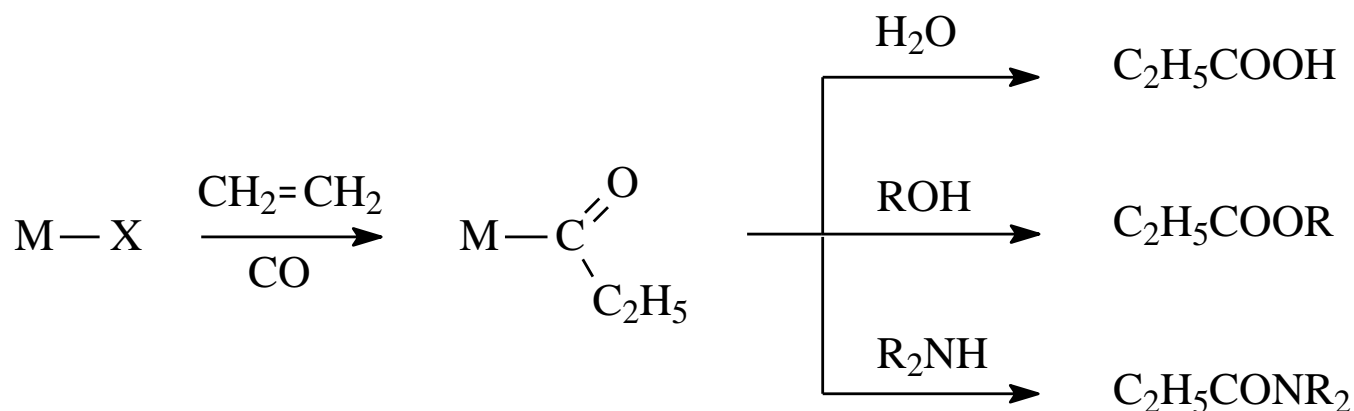
Hydroxykarbonylowanie olefin

synteza kwasu propionowego z etenu, CO i H₂O:



reakcja podobna technologicznie do hydroformylowania na niemodyfikowanych katalizatorach kobaltowych (proces BASF, 280 °C, 30 MPa), mechanizm polega na insercji etenu w wiązanie Ni-H

w podobny sposób można otrzymać estry i amidy:



Metoksykarbonylowanie oleinianiu metylu

w połączeniu z migracją wiązania C=C reakcja pozwala na syntezę α,ω -diestrów z nienasyconych kwasów tłuszczowych

