

BÖLÜM 5

*PETROKİMYASALLARIN ÜRETİMİ,
KİMYASAL DÖNÜŞÜMLER*

Bu güne kadar, bilinen kimyasal reaksiyonları uygun bir ekonomik yöntemle idare etme çabaları yetersiz kalmıştır. Kalite kontrolü, ürünlerin ve yan-ürünlerin çevreye olan etkileri, atık problemleri, yangınla mücadele işlemleri, güvenlik, paketleme, başlama problemleri satış ve pazarlama gibi pek çok değişkenin çeşitli alanlara göre düzenleneceği bir sistem içinde birleştirilmesi gerekmektedir.

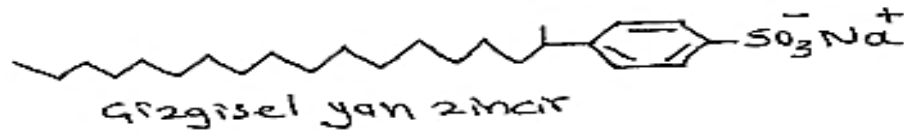
İleri derecede rekabete sahip günümüz kimya endüstrisinde, kimyasal süreçleri yönlendiren kimyagerler ve kimya mühendisleri üretimi her yönüyle iyileştirmek ve eski süreçleri yenilemek için, temel bilimlerin, mühendislik ve işletmenin pek çok konusuna eğilmek zorundadır. Modern mühendislik kavramlarıyla iyi bir gelişim gösteren kimyasal bir prosesin bir "sisteme" sahip olduğu söylenebilir. Burada sistem; madde, enerji ve bilginin kullanıldığı fabrikalar veya ünitelerdir. Sistemde, madde ve enerji absorplanır, ürünler ve atıklar uzaklaştırılır. Enerji saklanır veya azaltılır, (derece derece).

Diğer kimyasallara göre petrokimyasalların üretimi çok daha fazladır. Reaksiyon hızını artırmak için geliştirilen yeni, etkin ve seçici katalizörlerin kullanılması, atıklardan geri kazanılan ısının yakıt giderlerini azaltması bu alanda yapılan en önemli ilerlemelerdir.

5.2.1. Kimyasal dönüşümlere göre sınıflama

5.2.1.1. Alkilasyon, dealkilasyon ve hidroalkilasyon:

Kimyasal alkilleme prosesinde en büyük hacimlerde tüketilen madde benzendir. Benzen, etilen ile etilbenzene dönüştürülür. Lineer alkil benzenler, deterjan üretiminde kullanılan temel ham madde (Sülfaktan, yüzey gerilimini azaltan maddeler)'dir.



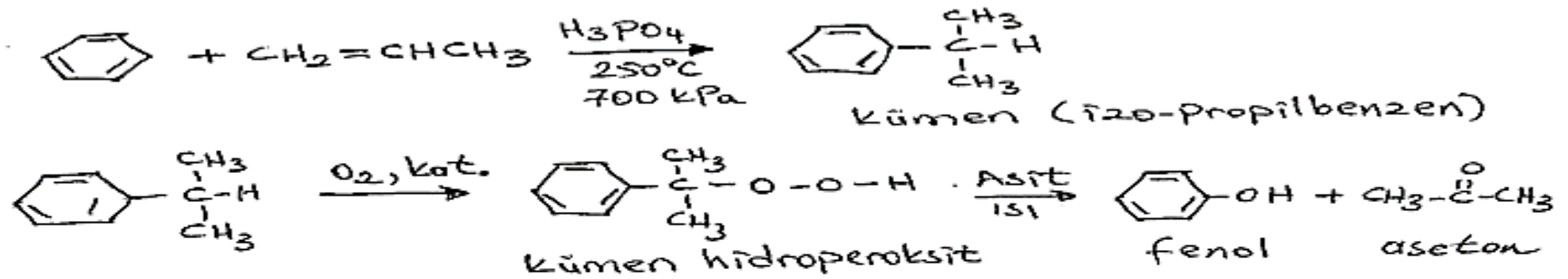
Lineer alkil benzen
Sülfonat (LAB)

Benzenin propilen ile alkillenmesi sonucunda oluşan "kümen, izo-propilbenzen", endüstriyel fenol ve aseton üretiminde ham madde olarak kullanılır.

Kurşunun alkillenmesiyle, tetraetil ve tetrametil kurşun elde edilir.

Alkilenmiş benzin üretiminin miktarı bunlardan daha fazladır ancak, oluşan alkilatlar izole edilemediği için kimyasal dönüşümler için kullanılması çok nadirdir.

Kümen, izo-propilendir ve benzenin propilen ile fosforik asit gibi katalizörler üzerinde 250°C 'de 700 kPa basınç altında etkileştirilmesiyle elde edilir.

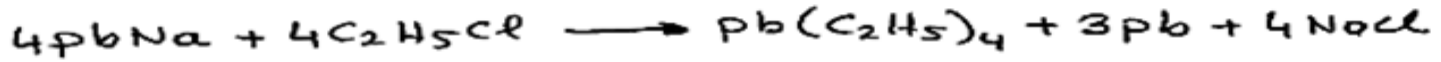


Rafinerilerde, saf propilen daha pahalı olduğu için çoğunlukla propilen-propan karışımı kullanılır. Polialkilemeyi önlemek için benzenin aşırısı kullanılır. Alkilemede kullanılan diğer katalizörler, AlCl_3 , H_2SO_4 ve HF 'dür.

Etilbenzen, AlCl_3 'ün katalizör olarak kullanıldığı eski karışık gaz-sıvı sistemlerinde yapılan kesitli değişiklikler sonucunda elde edilmektedir. Reaksiyon, gaz fazında "sabit yataklı ünite"de = fixed bed" 370°C 'de 1450-2850 kPa basınç altında gerçekleştirilir.

Kurşun tetraetil (TEL), çok önemli alkillenmiş bir üründür, vuruntuyu önlemek amacıyla benzine katılan temel bir bileşiktir. Motorlu taşıt araçlarının meydana getirdiği kirliliği önlemek için, katalitik konvertörlerin kullanılması zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bu durumda da, TEL bu konvertörlerde kullanılan katalizörler için zehir etkisi göstermiştir. Bundan dolayı, 1979'lardan sonra benzine TEL katılması azalmıştır.

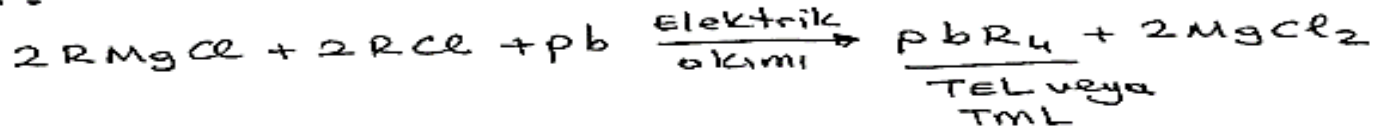
TEL, ticari olarak ilki prosesle üretilmektedir; bunlardan ilki ve eski olanında, etil klorür ile sodyum-kurşun alaşımı etkileştirilir;



Reaksiyon için kullanılan otoklav, bir ısıtma ceketi, kurşun alaşımını karıştırmak için gvalü bir karıştırıcı ve geri soğutucu içerir. Alaşım çok ince olacak şekilde dağıtılır ve sıcaklık 70°C hın altında tutulur. Reaksiyon, bir ön ısıtma ile başlatılır ve sıcaklık $40-60^\circ\text{C}$ 'de tutulur. 2 ile 6 saat sonra etil klorürün aşırısı destillenerek ortamdan alınır ve TEL, reaksiyon ortamından su buharı ile destillenerek çekilir. Kurşun tetrametil (TML) kısmen TEL'in yer-

nî almıştır. Çünkü TML yüksek oktanlı ve daha fazla aromatik bileşik bulunduran benzinlerle karşılaştırılan yüksek sıkıştırmalı motorlarda, daha iyi vuruntu önleme kalitesine sahiptir.

ikincisi ve yeni proses, "elektrolitik proses"tir. Proses-
te Grignard bileşiği alkil klorür ortamında elektroliz edilir.



Rafineri proseslerinde; alkilasyon, yüksek oktanlı ben-
zin verimini arttırmak için çok önemlidir. Ancak,
rafinerilerin hepsinde alkilasyon üniteleri bulunmaz.
Çünkü, alkilasyon üniteleri oldukça komplekstir ve
pahalıdır. Diğer bir faktör, alkilasyonda kullanılacak
uygun katalizörlerin seçilmesidir. H_2SO_4 kullanılması
durumunda, çok fazla aside ihtiyaç duyulur. Yeni
asidin hazırlanması ve atık asitler için de ek üni-
telere ihtiyaç duyulur. Bu durum, alkilasyon proses-
t için yatırım maliyetini artırır.

Diğer önemli bir katalizör HF 'dür. HF 'ün tüke-
tilme hızı H_2SO_4 'den çok daha düşüktür. HF asit

üniteleri, propilenler ve bütilenlerden oluşan karışımlar gibi çok geniş bir ham madde stokları için kullanılır. HF asit üniteleri, H_2SO_4 ünitelerinden daha iyi oktan verecek alkilatlar üretir. Ancak, HF'in zararlı ve tehlikeli olmasından dolayı üretimi belli belli yerlerde yapılır, taşınmasında da çok dikkatli olmak gerekir.

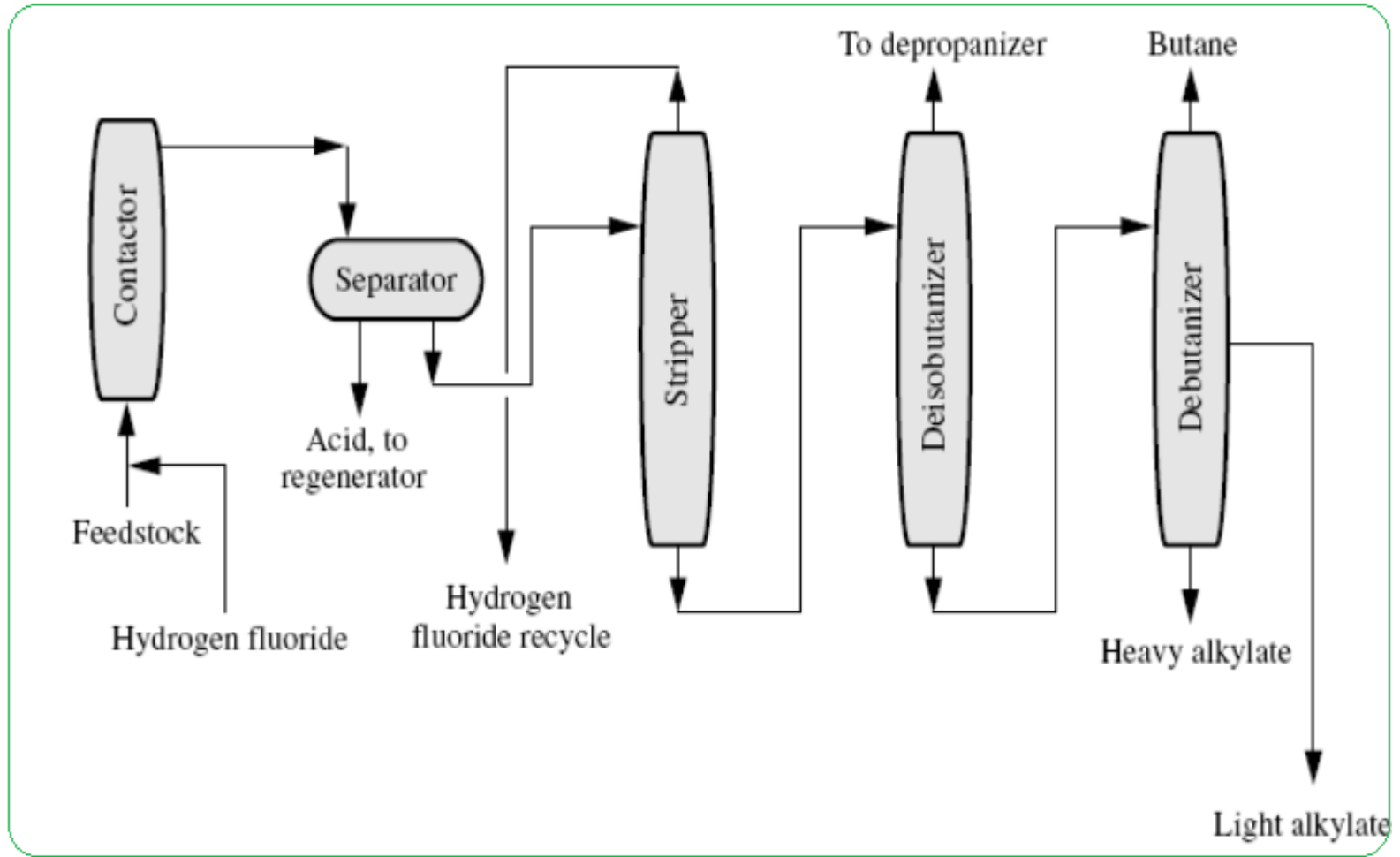
H_2SO_4 ve HF asit alkilasyon prosesleri için basitleştirilmiş akım-gezelteleri, şekil 5.1'de verilmiştir.

Dealkilasyon ve hidrodealkilasyon prosesleri günümüzde, molekülleri arzu edilen diğer moleküllere dönüştürmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Aşağıda, yaygın olarak kullanılan iki prosesin temeli verilmiştir.

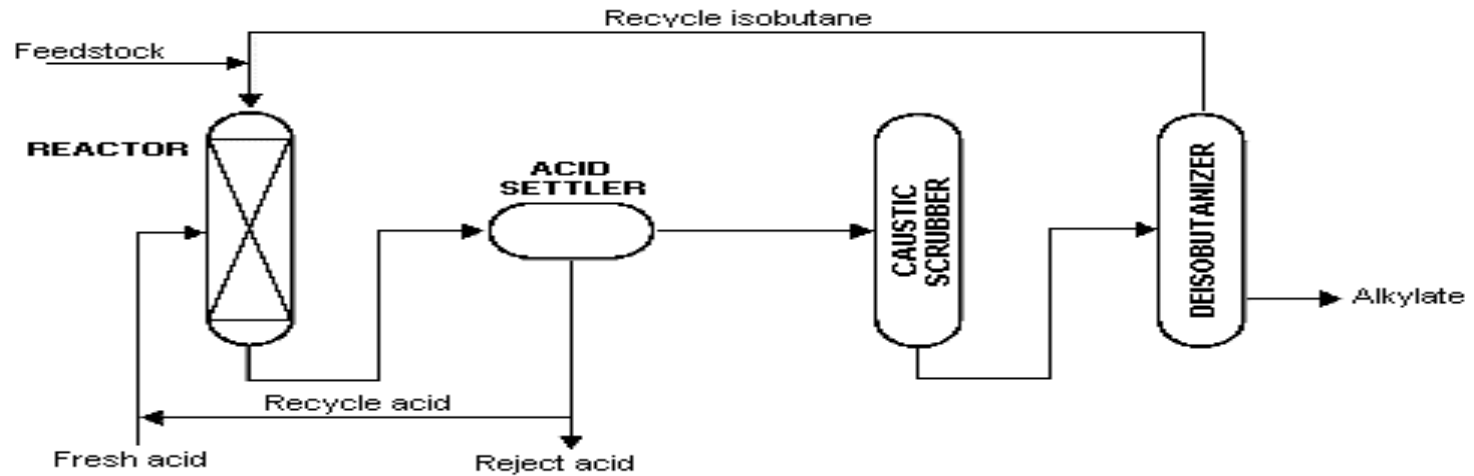
1. Tülen veya ksilenler veya C_9 ve daha ağır aromatikler + H_2 (dealkilasyon katalizör ortamı) = Başlıca benzen
2. 2 Tülen + az miktarda H_2 (sabit-yatak katalizör ortamı) = benzen + ksilenler (o-, p-, m-) karışımı

Standart yağ rafinasyon proseslerinde, izo-bütan başlıca propen ve bütan gibi düşük molekül kütleli alkenlerle alkillenir. Katalizör olarak, H_2SO_4 ve HF

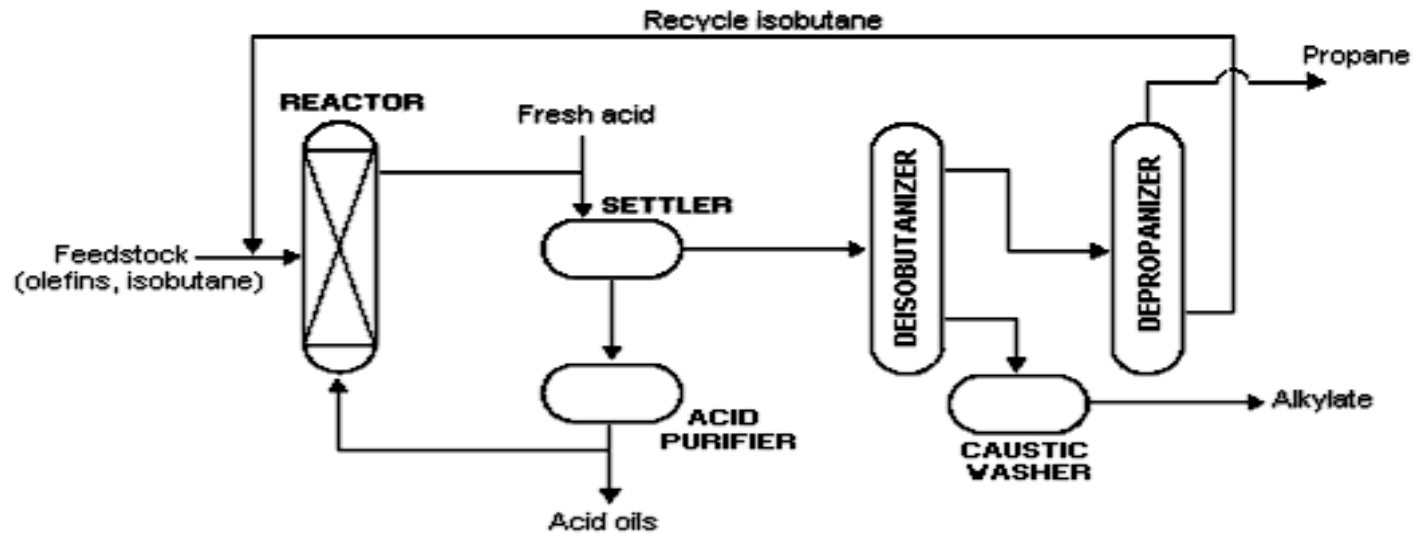


Şekil 5.3 Hidroflorik asit kullanılarak yapılan alkilleme prosesi için akım-çizelgesi

SULFURIC ACID ALKYLATION



HYDROGEN FLUORIDE ALKYLATION



asit gibi güçlü asitler kullanılır. Katalizör, alkenleri (propen, bütan) izo-bütan ile alkilleme reaksiyonuna girecek reaktif karbokatyonlara dönüştürür.

Alkilasyon reaksiyonu, 0-30°C gibi ılıman sıcaklıklarda yapılır, iki fazlı bir reaksiyondur. Yan reaksiyonları önlemek için, izo-bütan /olefin oranını yüksek tutmak gerekir. Bundan dolayı, izo-bütan geri-beslemesi yüksek hızda yapılır.

5.2.1.2. Kıraking veya pirolizler

50 yıldan daha fazla bir süredir karbon siyahı üretmek için, kıraking işlemleri uygulanmaktadır. Karbon siyahı, endüstride çok kullanılan bir maddedir. Özellikle lastik endüstrisinde (%67) tüketilir. Modern lastiklerin %35'i karbon siyahından oluşur. Bunun dışında, dayanıklı malzemelerde, baskı mürekkeplerinde (printing inks), pigment olarak plastiklerde, boya ve laklarda kullanılır.

Büyük ölçeklerde olefinler ve diolefinler, kıraking ile gazitli hidrokarbonlardan elde edilir. En önemlileri, etilen ve propendir.

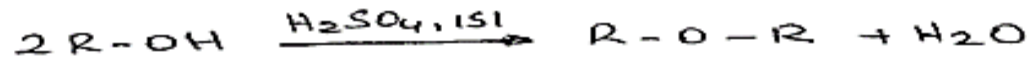
Kraking ürünleri içinde, etilen, propilen, bütadien ve aromatikler bulunur. Ham madde olarak genelde hafif molekül kütleli hidrokarbonlar (doğal gaz) tercih edilse de, ağır hidrokarbonlardan da üretim gittikçe artmaktadır.

Asetilen (Bölüm 2)'de büyük miktarlarda kraking ile üretilmektedir.

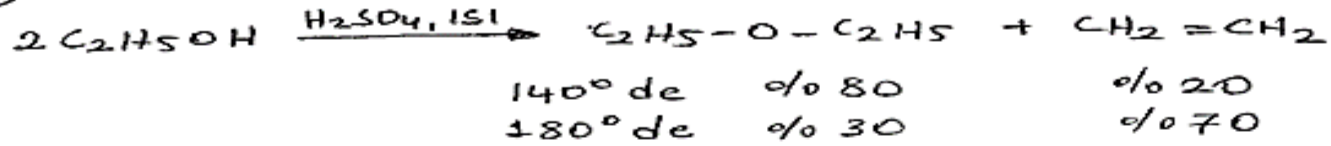
Deterjanların üretilmesinde kullanılan α -olefinler, ağır hidrokarbonların krakingi ile üretilir. Fakat, α -olefinlerin çoğu, "Alfol veya Ziegler prosesi" ile (tertikül alüminyum katalizörü, AlR_3 , içeren ortamda) etilen gibi hafif hidrokarbonlardan oligomerizasyon ile elde edilir. 12 ve 18 karbon atomuna sahip α -olefinler alkilenerek deterjanlarda kullanılır, bunlar kolayca biyolojik olarak parçalanır (biodegrade-bility).

5.2.1.3. Dehidrasyon

Dehidrasyon, genellikle alkollerden eterlerin üretilmesinde kullanılır. Di-eterin çoğu, etil alkolden dehidrasyon maddesi olarak kullanılan H_2SO_4 ile üretilir.



örnek;



Alkollerin asit katalizli dehidratasyon reaksiyonları, yarısmali reaksiyonlardır. Dimoleküler dehidratasyon eter, monomoleküler dehidratasyon alken verir. Düşük sıcaklıkta eter, yüksek sıcaklıkta alken daha çok olur.

Dehidrasyon reaksiyonları, alumina gibi katalizörler üzerinden buhar fazında da yapılabilmektedir. Olefinlerden hidrasyon ile alkol elde edilmesi proseslerinde (genellikle asit katalizli) önemli oranlarda yan-ürün olarak eterler de elde edilir. Reaksiyon, eterin bir katalizör üzerinden geri-döngüye sokulmasıyla tersine (eterden alkol) çevrilebilir.

5.2.1.4. Anorganik asitler ile esterleştirme

Çeşitli gözücüler, monomerler, ilaclar, parfümler ve patojenikler nitrik asit esterlerinden elde edilmektedir. Gliserin trinitrat, pentaeritritol tetranitrat (PETN), glikol dinitrat ve selüloz nitrat gibi.

5.2.1.5. Organik alkollerin ve asitlerin esterleşmesi

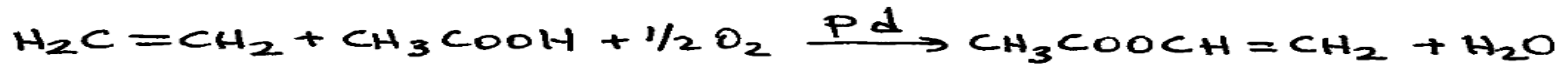
Etil asetat, özellikle laklar için uzun yıllardan beri kullanılan önemli bir gözücüdür. Genellikle %85'lik gözeltileri şeklinde satılır ($10,6 \times 10^9$ kg, ABD, 1980). Büyük miktarlarda satılan diğer esterler, n-bütül asetat ($53,7 \times 10^6$ kg/yıl) ve izo-bütül asetat ($36,6 \times 10^6$ kg/yıl). Esterlerin sentezi oldukça basittir. Alkol ve asit, seyreltik H_2SO_4 ortamında karıştırılarak ısıtılır, oluşan ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması (genellikle destilasyon) ile reaksiyon sonlandırılır. Genellikle reaktiflerden birisi aşırı alınır. Etil asetatın esterleşme reaksiyonunda, üçlü azeotrop karışım oluşur ($79,2^\circ C$ %82,2 EtAc, %8,4 alkol, %9 su).

Amil, butil ve izo-propil asetatlar, asetik asit ve uygun alkollerden elde edilebilir. Bu esterlerin hepsi, lak ve verniklerde uygun gözücü olarak tercih edilir. Bunların buharlaşma hızı (aseton ve etil asetata göre) yavaş olduğundan, yüzey filminin aniden kurumasını önleyerek yüzeyin beneklenmesi gibi istenmeyen durumlar oluşmaz.

Metil salisilat, metil antranilat, dietil-, dibütül-, ve 2- etilhekziltalatlara gibi diğer esterler parfümeri ve plastik endüstrisinde kullanılır.

polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan deymemiş vinil esterler, olefinlerin esterlerleleşmesi reaksiyonlarıyla elde edilir. Bu vinil esterlerin en önemlileri, vinil asetat (929×10^6 kg/yıl), vinil klorür (2954×10^6 kg/yıl), akrilonitril (327×10^6 kg/yıl) ve vinil florürdür. Katılma reaksiyonları, sıvı, buhar ya da karışık fazda yürütülebilir. ortamın seçimi asidin özelliğine bağlıdır.

- Vinilasetat (Hydrocarbon process, 60 (11) 234, 1981); etilenin asetik asit ile buhar fazında Pd katalizörü üzerindeki reaksiyonu sonucu elde edilir:

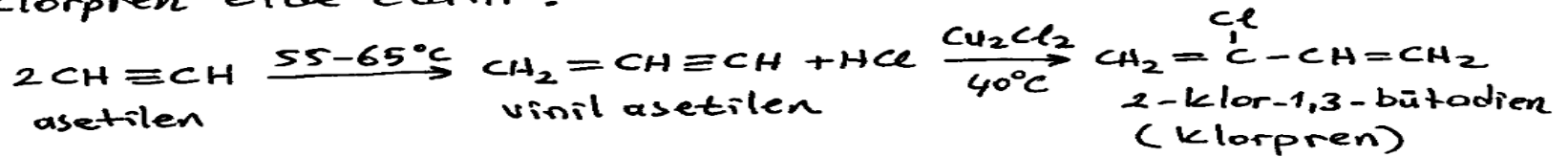


Reaksiyon sabit yatak (fixed bed) reaktörde gerçekleştirilir ve oldukça ekzotermiktir (ısı salar). Uygun koşullarda yürütülen reaksiyonda başlıca yan-ürün CO_2 'dir. Reaksiyon, $175 - 200^\circ\text{C}$ 'de $475 - 1000$ kPa basınç altında yapılır. Reaksiyon ısı, buhardan sağlanır.

polimerleşme reaksiyonunu önlemek için, difenilamin ve hidrokinon gibi inhibitörler ilave edilir.

Proses oldukça büyüktür, yılda 50×10^6 kg üretim kapasitesine sahiptir. Günümüzde vinilasetotın çoğu etilenden üretilmektedir.

- Klorpren; HCl'in klorvinil esteridir ve neopren yapılmasında monomer olarak kullanılır. NH_4Cl , Cu_2Cl_2 ve KCl gibi katalizörlerin seyreltik çözeltiğinde, asetilenin vinilasetilene polimerleşmesi ile elde edilir. Reaktörden çıkan gaz, içindeki su yoğunlaştırıldıktan sonra fraksiyonlanır. Sulu HCl $35-45^\circ\text{C}$ 'de vinilasetilen ile Cu_2Cl_2 ortamında reaksiyona sokularak klorpren elde edilir:



Diallil ftalat gibi allilalkol esterleri, polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan işlevsel monomerlerdir. Ftolik anhidrit ile allilalkolün esterleştirilmesiyle kolayca hazırlanabilir.

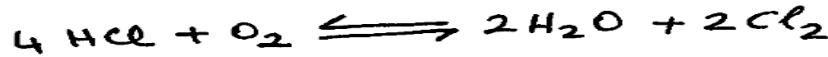
Etil ve metil akrilatlar gibi 4eşitli akrilik esterler, akrilik asit ve uygun alkolden elde edilir ve yaygın olarak kullanılır. Elde edilen esterler, karşı gelen asitler-

den daha uçucudur.

5.2.1.6. Halojenasyon ve hidrohalojenasyon

Halojenasyon reaksiyonları, sıvı ve buhar fazında yapılmaktadır ve ürünler karışım şeklindedir. En büyük zorluk, istenilen ürünün karışımdan ayrılmasıdır.

Çoğu klorinasyon reaksiyonlarında yan-ürün olarak HCl ağığa çıkar. Bu durum, proses için yararlıdır. Çünkü, ağığa çıkan HCl, O_2 ile klorlama reaksiyonu için gerekli olan Cl_2 'a yükseltgenir. Bunu ilk kez "Deacon" önermiştir. Deacon prosesi olarak adlandırılan bu proses basitçe, aşağıda gösterilen denge reaksiyonu ile ifade edilir:



Ancak, reaksiyonun dengede olması, HCl'in yapı malzemeleri için korozif olması gibi mahzurlardan dolayı proses her bir zaman ticari olamamıştır. Ancak bu reaksiyon "oksiklorinasyon prosesinde" yürütücü olarak kullanılır. Bu reaksiyonla oluşan Cl_2 , oluşur oluşmaz çıkış maddesiyle ürünleri oluşturmak üzere reaksiyona girer:

