

BÖLÜM 5

*PETROKİMYASALLARIN ÜRETİMİ,
KİMYASAL DÖNÜŞÜMLER*

Hidrojenasyon reaksiyonlarında gift bağı doyurulması yanında, molekülden diğer elementlerin uzaklaştırılması da gerçekleştirilebilir. Bu elementler, başta kükürt olmak üzere, oksijen, azot ve halojenlerdir.

Ağır petrol fraksiyonlarının ve özellikle kükürt giderme işlemlerinin hidrojen içeren bir ortamda kraking edilmesi sonucunda yüksek saflıkta ürünler elde edilir.

Hidrojenleme reaksiyonları, yüksek sıcaklık ve basınç altında bir katalizör ortamında gerçekleştirilir. önceleri, aktif metal üzerine asit veya baz ilave edilerek acığa çıkan H_2 gazı, reaktif olarak kullanılırdı.

Katalizör olarak, Pt, Pd, Ni, Cu ve çeşitli metal/metal oksit kombinasyonları kullanılır. Katalizörler sıcaklığa göre seçilir. platin ve palladyum gibi soy metaller $150^\circ C$ ye, nikel ve bakır $150-250^\circ C$ 'ye, metal/oksit oluşturmaları daha yüksek sıcaklıklarda kullanılır.

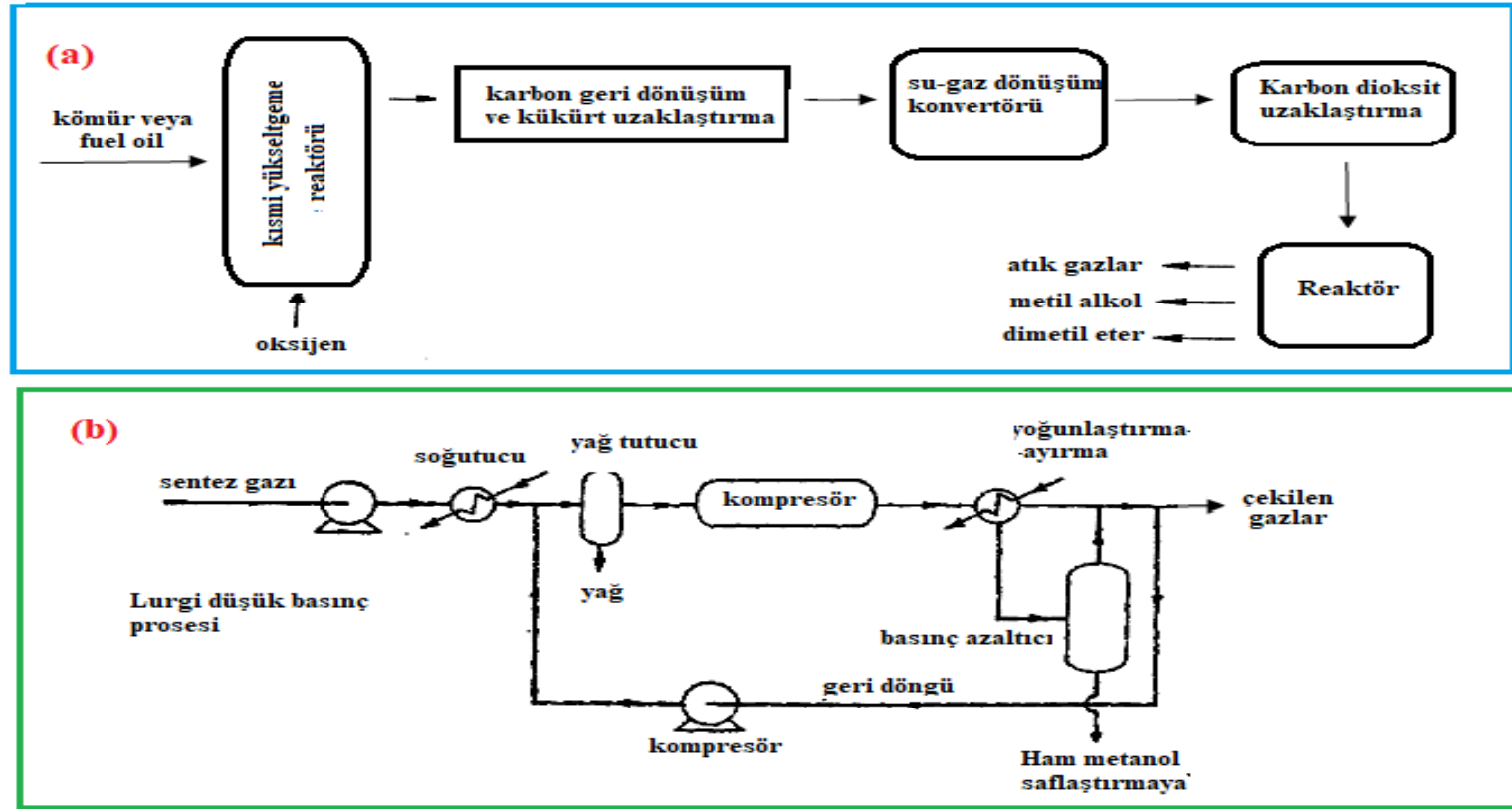
Düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda, hidrojenlemede kullanılan aynı katalizörler üzerinde dehidrojenasyon reaksiyonu yürür.

Metanol: Amonyak üretim prosesine benzer şekilde CO ve H₂ kullanılarak (Ham madde olarak sentez gazı, CO+ H₂, katalizör olarak Cu-esaslı katalizörler kullanılır). Şekil 5.4.

Proseste yürüyen temel reaksiyon:



En yaygın kullanılan katalizörler, çinko, mangan veya alüminyum ile aktifleştirilmiş gür veya bakırdır. Gazların sıcak demirle etkileşmesine izin verilmemelidir. Bu sebeple bakır astarlanmış reaktörle kullanılır. Gazlar teorik oranda karıştırılır ve 300 atm'e bastırılır.



Şekil 5.4. Metanol Üretimi prosesi akım-çizelgeleri : (a) Kömür veya fuel oilden, (b) Sentez gazından

Yağ saflaştırmasından sonra gazlar reaktöre gönderilir ve burada 300°C 'de yaklaşık %60'lık verim sağlanır. Bundan sonra gaz ürünler, önce ısı değiştiricilere ve daha sonra da, yüksek basınç kondensörlerine geçerler ve burada metanol $240-270$ atm basınç altında yoğunlaştırılır ve yoğunlaşmayan gazlar geriye döndürülür.

Metanol üretiminde gazların ekonomik olarak hazırlanması hayati önem taşır. Üretimde, hem yüksek - hem de düşük-basınç kısmı yükseltgenme prosesleri kullanılmaktadır. Eskiden uygulanan yüksek-basınç proseslerinde, çinko-krom katalizörü kullanılırken, düşük-basınç proseslerinde yüksek saflıkta (çok aktif) bakır kullanılır. Son yıllarda, katalizörün sıvı ortamda mikron boyutunda dağıtıldığı sistemler kullanılarak (liquid-entrained micron-sized catalysis systems) her bir geçiş için verim en az %25 oranında arttırılmıştır. Kullanılan katalizörler kükürte duyarlı olduğu için, gazlar sisteme girmeden önce kesitli kükürt giderme işlemleri ile saflaştırılır.

Büyük değişiklikler yapılmadan son yıllarda pazar taleplerine bağlı olarak metanol fabrikaları amonyak fabrikalarına (veya tersi) dönüştürülmüştür.

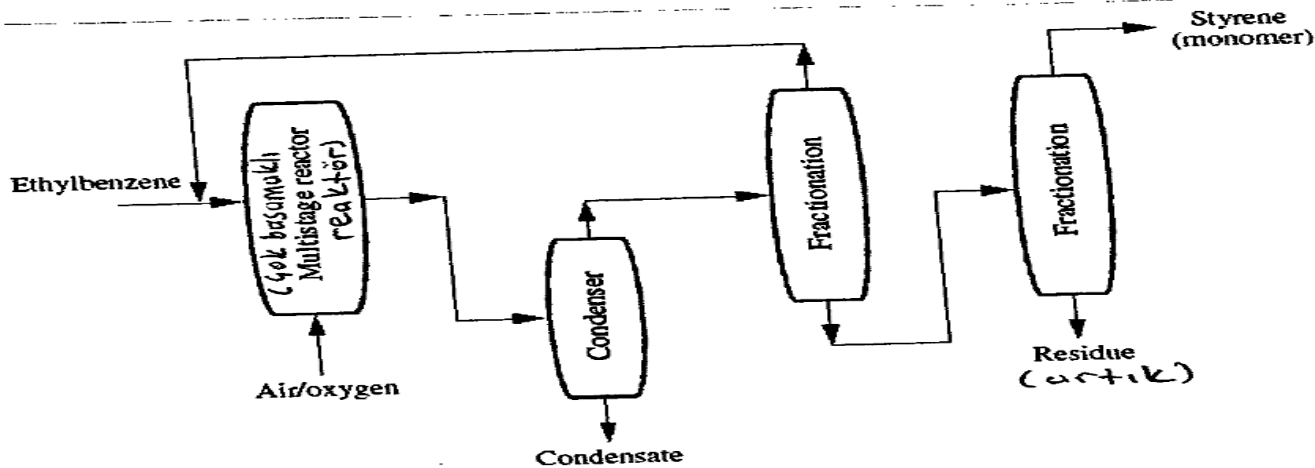
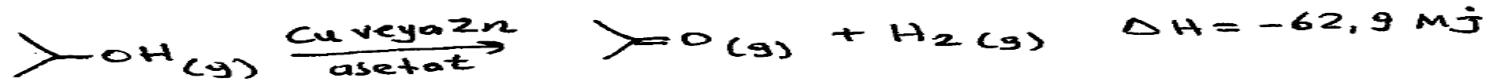
Metanol üretimi 1982 yılı rakamlarına göre, $3,30 \times 10^9$ kg gibi oldukça büyük üretim kapasitesine sahiptir.

Stiren: Etilbenzenden dehidratasyon reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 5.5).

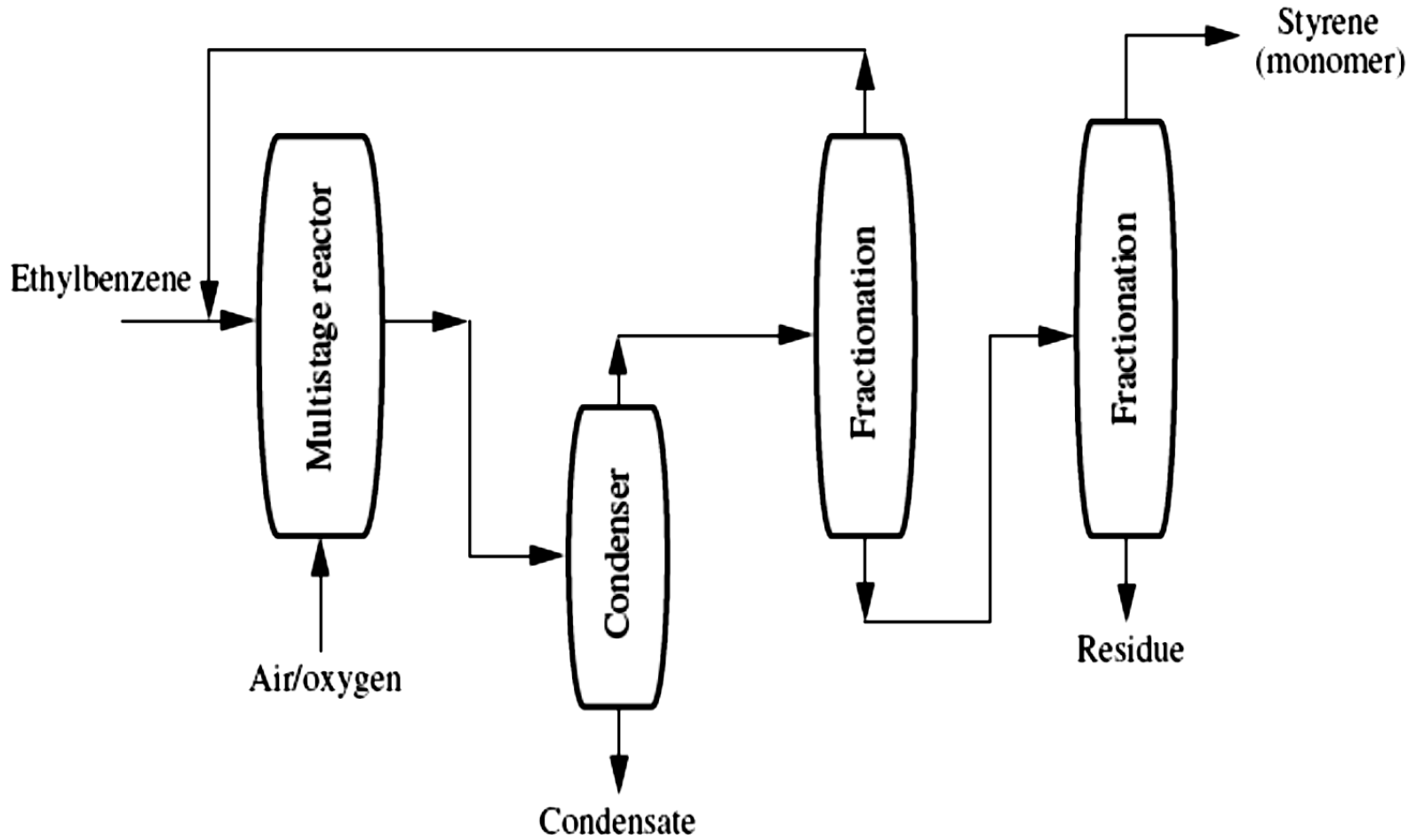
Ketonlar: Düşük molekül kütleli ketonların çoğu, alkol-lerin dehidrasyonu ile elde edilmektedir. Aseton ve sikloheksanon bu yöntemle yapılabilir.

Aseton, endüstride çok kullanılan ($8,1 \times 10^8$ kg, 1981) bir ketondur. Günümüzde hemen hemen tamamına yakını, kumenden fenol elde etme prosesinden yan-ürün olarak elde edilmektedir.

Asetonun, izopropil alkolden katalitik dehidrojenasyon ile elde edilmesi reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir:



Şekil 5.5 . Etilbenzenden stiren üretimi prosesi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi.



Şekil 5.5. Etilbenzenden stiren üretimi prosesi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi.

Reaksiyon 200 kPa basınç altında ve 350°C yürütülür ve %85-90 dönüşüm sağlanır. Destilasyon ile saflaştırılır.

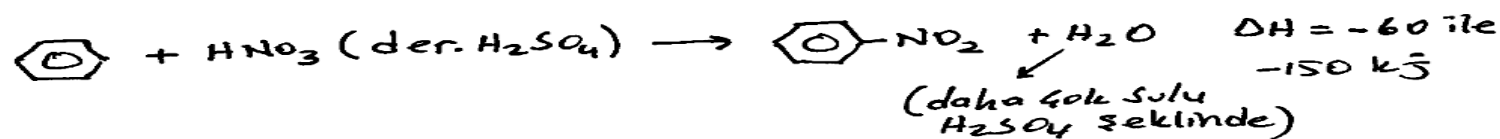
5.2.1.8. Nitrolama

Petrol rafinasyonunda, reaksiyona girmemiş parafinlerin kraking edilmeden reaktif maddelere dönüştürülmesi için, nitrolama bir yöntem olarak önerilmiştir. Çünkü HNO_3 ve NO_x 'ler kuvvetli yükseltgen maddelerdir, yükseltgenme her zaman nitrolama ile sonuçlanır.

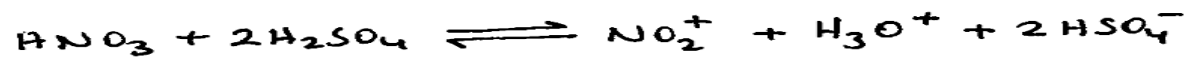
Aromatik bileşiklerin nitrolanması, geçmişten günümüze kadar uygulanan önemli yöntemlerden biridir. Özellikle patlayıcıların üretiminde ve diğer organik ara ürün ve bulk kimyasalların sağlanmasında başvurulan önemli bir endüstriyel süreçtir.

Nitrobenzen, en önemli nitrolama ürünlerinden biridir.

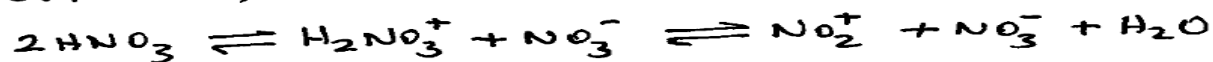
Tipik bir nitrolama reaksiyonu;



Nitrolamada genellikle karışık asit kullanılır:



Nitrik asit için;

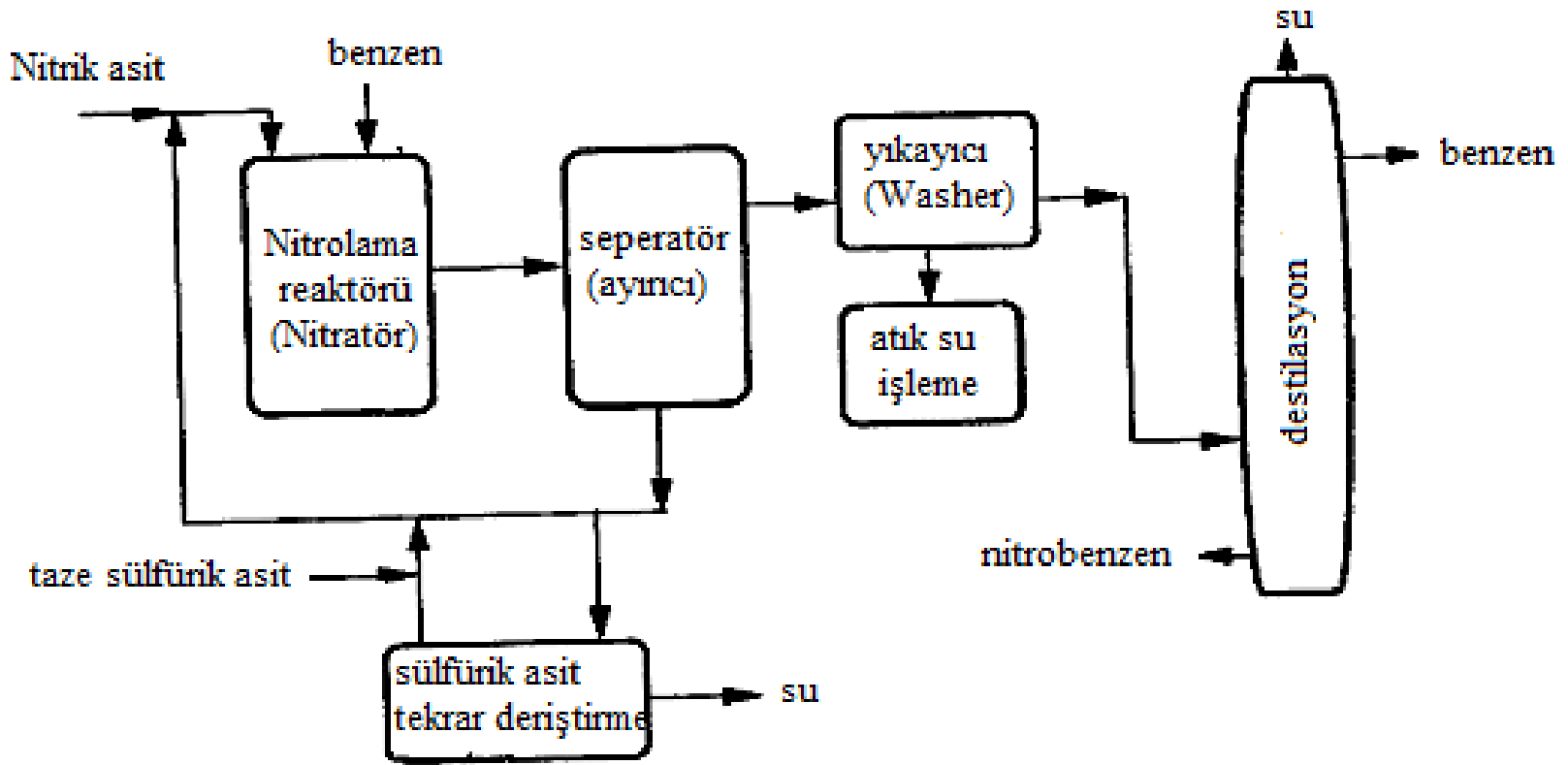


Benzenin nitrolanma süreci şekil 5.6'da gösterilmiştir.

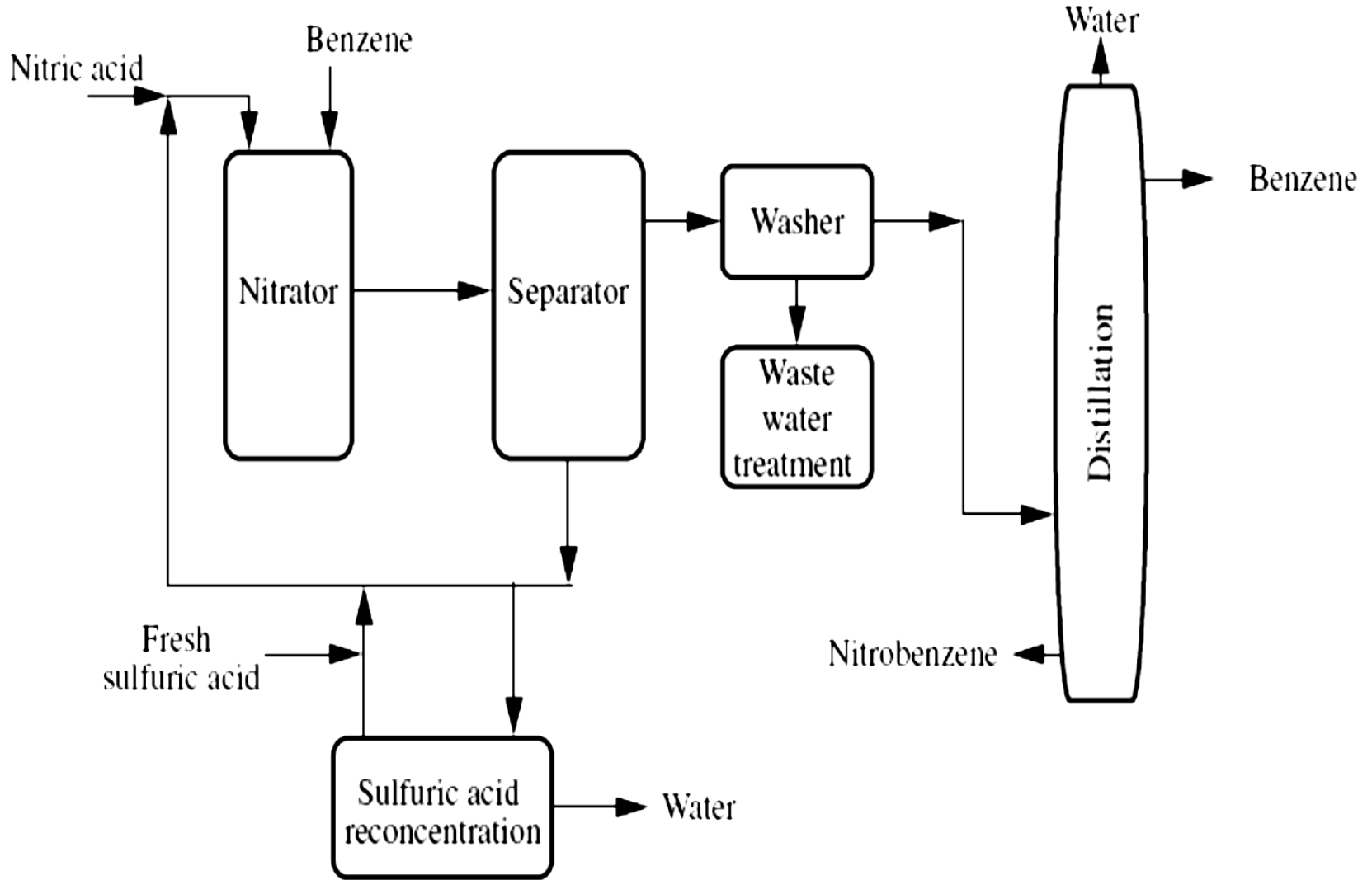
Selülöz nİtrat, PETN, glİserİn trİnİtrat gİbİ bazı HNO_3 esterlerİ genellikle nİtro selülöz ve nİtro glİserİn şekİlİnde nİtro bİleşİklerİ sınıfında gösterİlİR.

• Nİtro parafİnler: AlİfatİK hİdrokarbonların buhar-fazında nİtrolama reaksiyonları, katalİzör olmadan hİdrokarbonun aşırısının ve nİtrİK asİdİN ısıtılmasıyla (400°C) yapılır. Buhar İçİNde nİtro parafİnler ve azot oksİtlerİ bulunur, karışım suyla (soğuk) yıkanarak nİtro bİleşİklerİ ayrılır. Nİtrolama reaksiyonları, yükseltgenlere karşı dİrençlİ malzemedEN (genellikle seramik kaplanmış çelik) yapılmış tanklarda yürütülür.

Nİtro parafİnler; çözücü, yarış arabaları, denİZaltı ve model uçaklarda İtİcİ-yakıt (propellant) olarak kullanılır.



Şekil 5.6. Benzenin nitrolanması ile nitrobenzen elde edilmesi prosesinin basitleştirilmiş akım-çizelgesi.



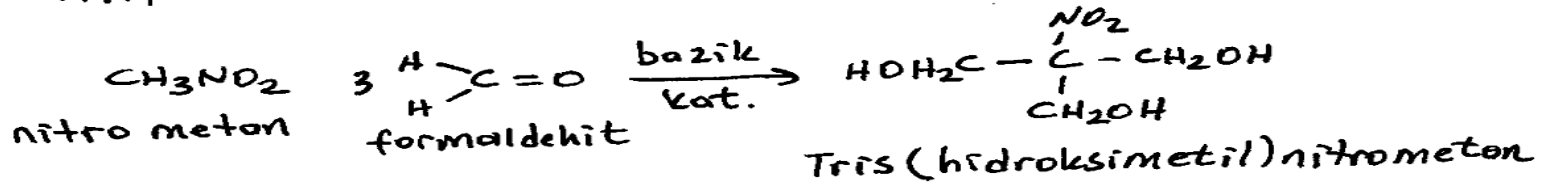
Şekil 5.6. Nitrolama reaksiyonu ile benzenden nitrobenzen elde edilmesi prosesi

İndirgenme ürünleri olan aminlerin, diğer hidroksi bileşikleriyle verdiği aldol kondenzasyon reaksiyonları ile pek çok yeni alifatik sentezler mümkün olur. Aşağıda nitroparafinlerin kullanıldığı tipik sentezler gösterilmiştir:

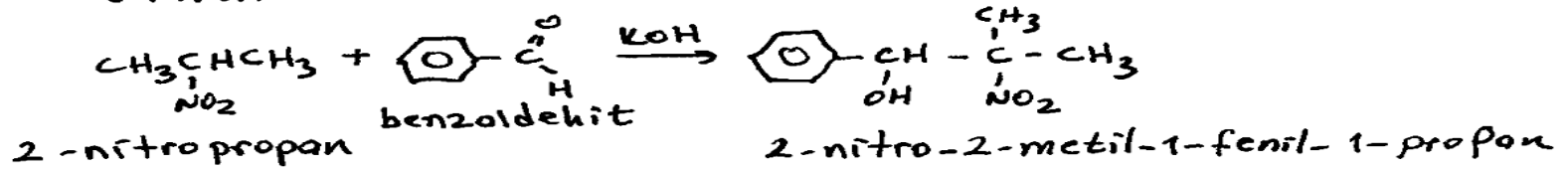
- Aminlere indirgeme



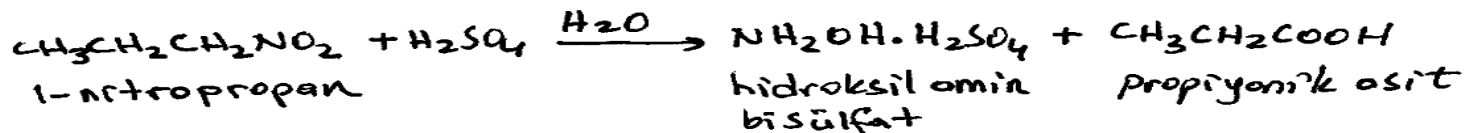
- Alifatik bir aldehitin katılması



- Aromatik bir aldehitin katılması



- Hidroksilamin veya tuzların oluşumu

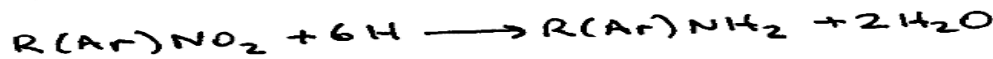


5.2.1.9. Aminasyon

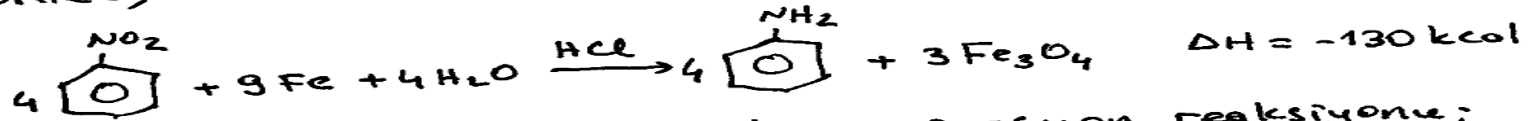
Aminasyon veya amonyakla reaksiyon sonucunda, alifatik ve aromatik aminler elde edilir. Aminlerin üretilmesi için en çok bilinen geleneksel yöntem, nitro bileşiklerinin indirgenmesidir. Örneğin, anilin nitrobenzen-den sulu fazda ve buhar fazında yapılan aminasyon reaksiyonlarıyla büyük miktarlarda üretilmektedir (Şekil 5.7 (a) ve (b)). Amonyak ve sübstitüe amonyaklardan (aminler) reaksiyon ile doğrudan aminler elde edilmektedir (Şekil 5.8). Şekil 5.9'da ise, fenolden anilin ve difenilamin elde edilmesine ilişkin proses görülmektedir.

Bir nitro türevinin indirgenmesi veya son yıllarda olduğu gibi amonoliz ile aminasyon yapılır. Bu amaçla, demir ve bir asit katalizör, çinko ve bir alkali, sodyum sülfür veya polisülfür gibi kimyasallar kullanılır.

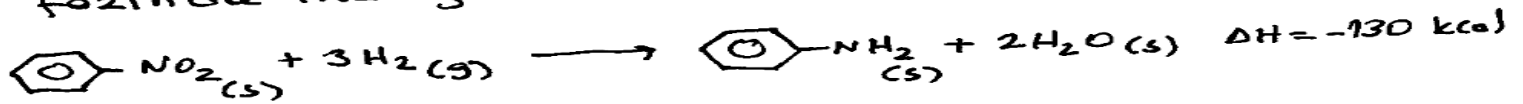
Aminasyon için genelleştirilmiş reaksiyon:



örnek;

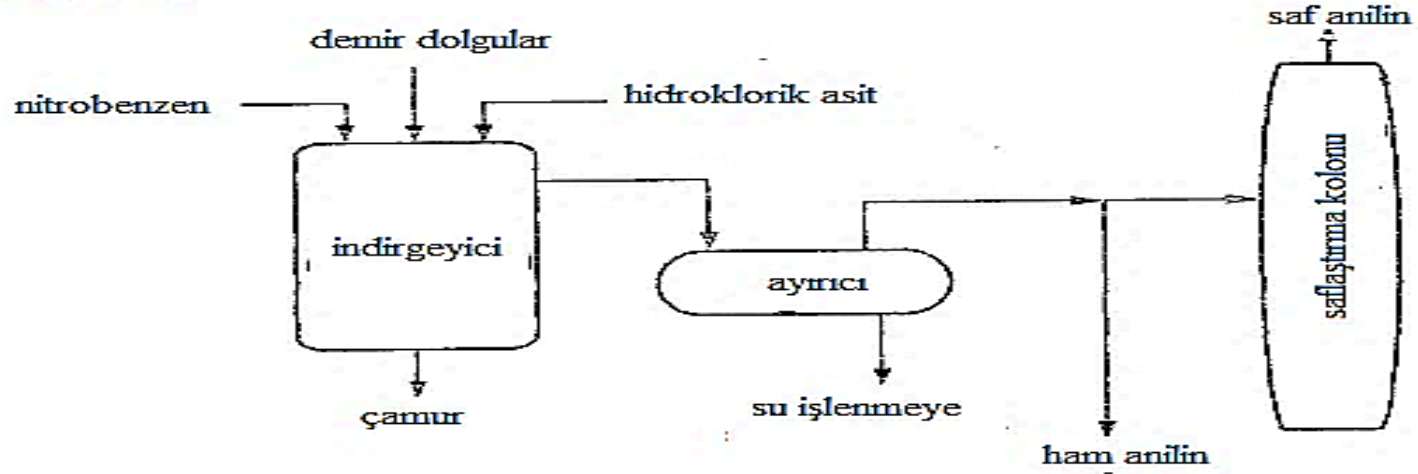


Buhar fazında indirgeme ile aminasyon reaksiyonu;

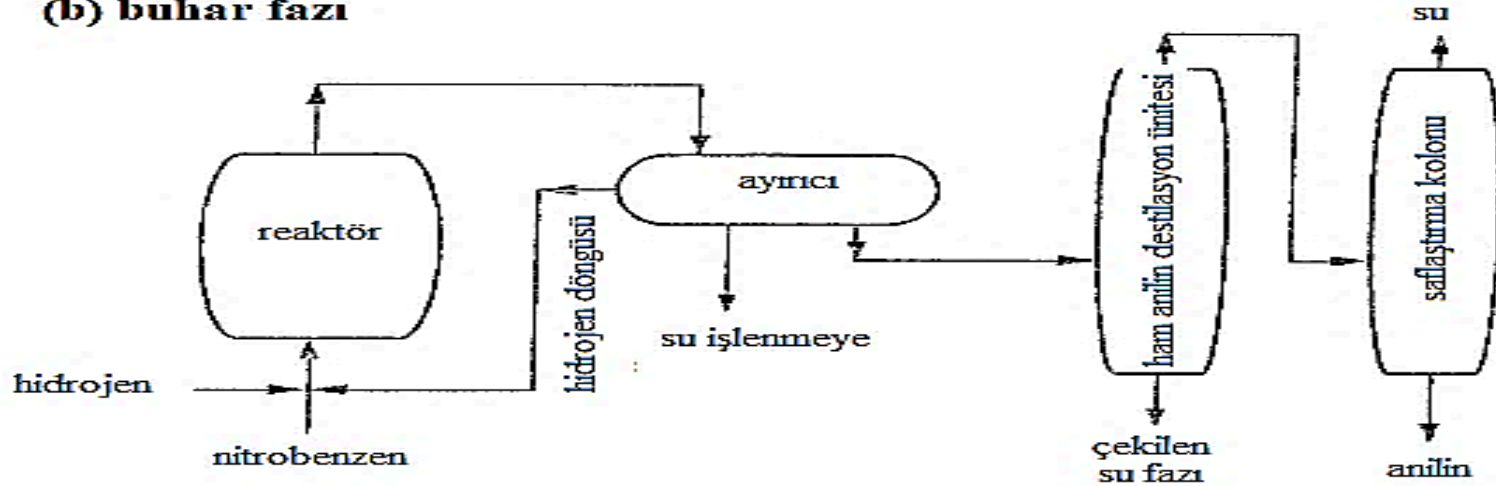


şeklinde gösterilebilir.

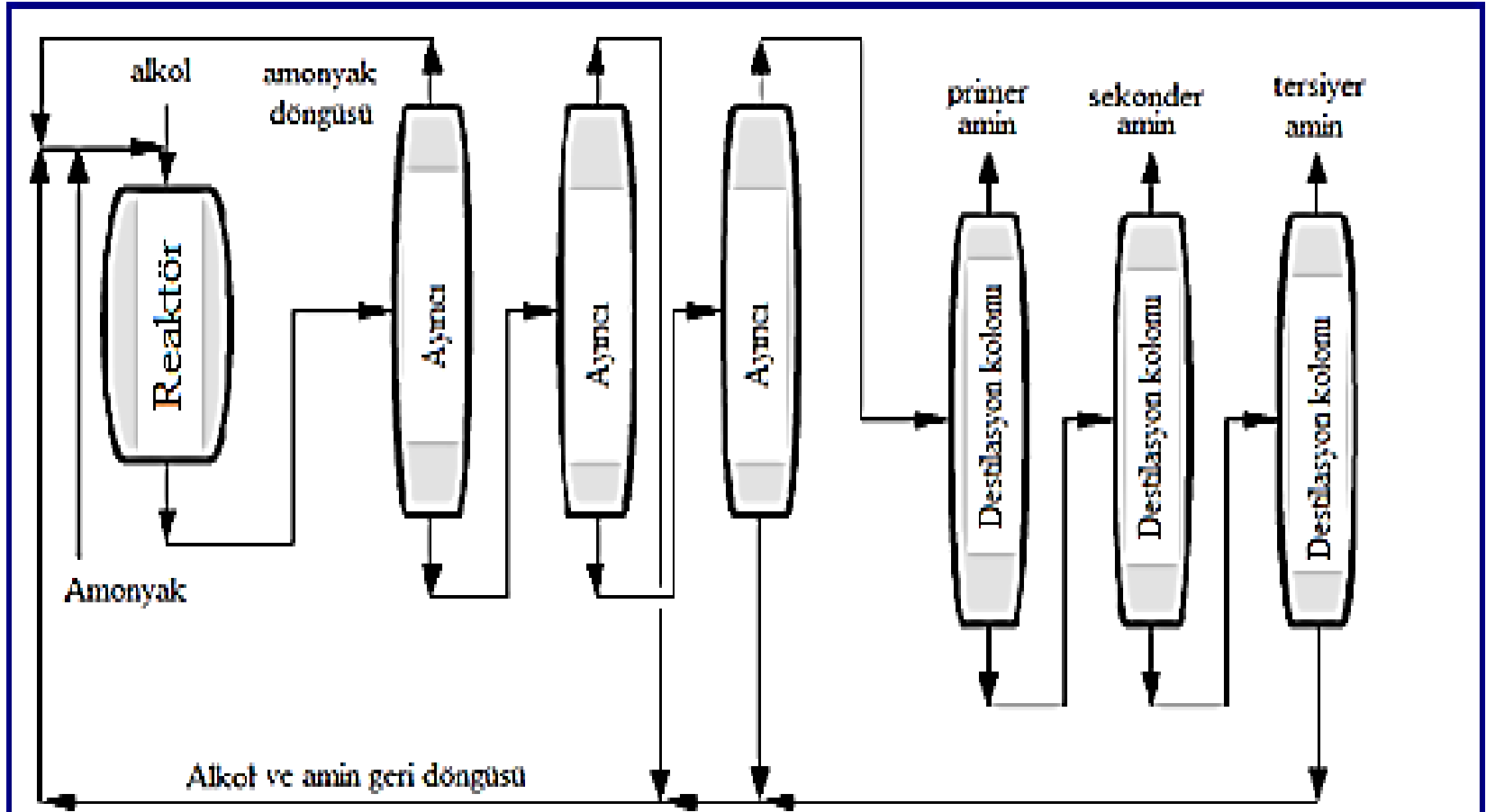
(a) sulu faz



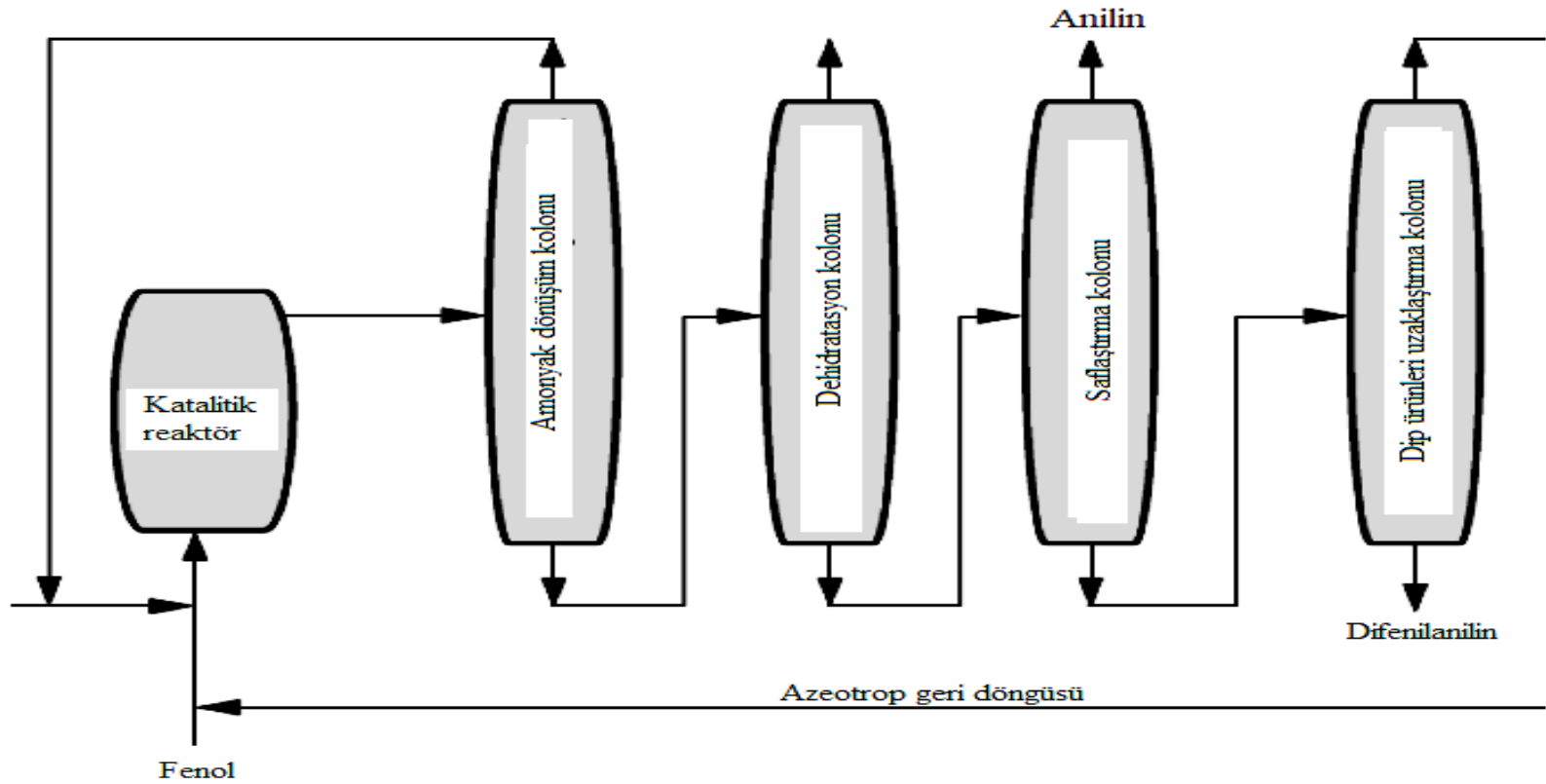
(b) buhar fazı



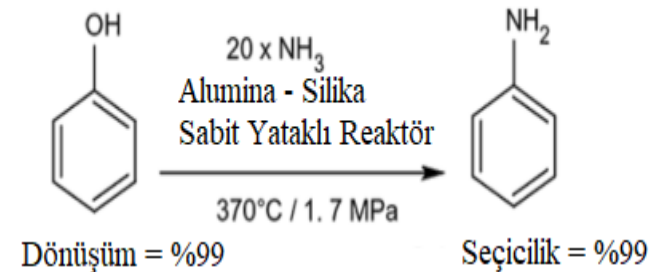
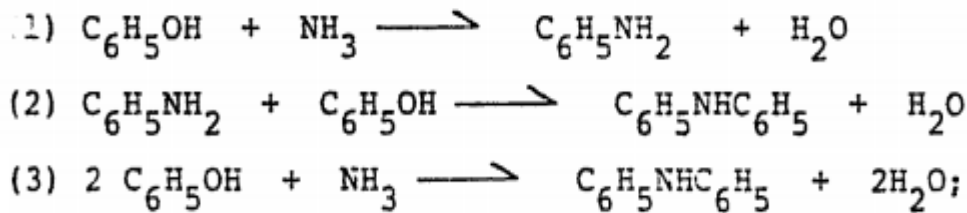
Şekil 5.7. Aminasyon prosesi- Nitrobenzenin indirgenmesi ile anilin eldesi için basitleştirilmiş akım-çizelgeleri : (a) Sulu fazdan anilin (b) Buhar fazından anilin



Şekil 5.8 . Amin üretimi için aminasyon prosesi akım-çizelgesi

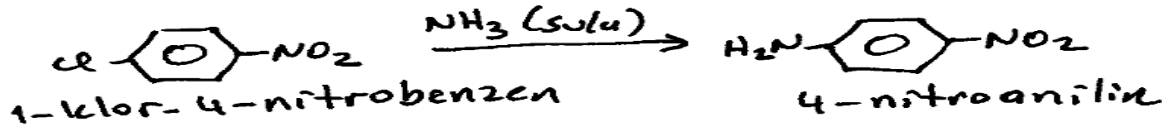
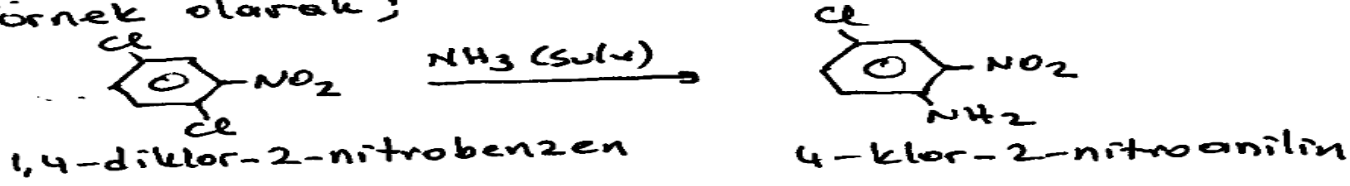


Şekil 5. 9. Fenolden anilin ve difenilamin amin elde etme prosesi akım-çizelgesi



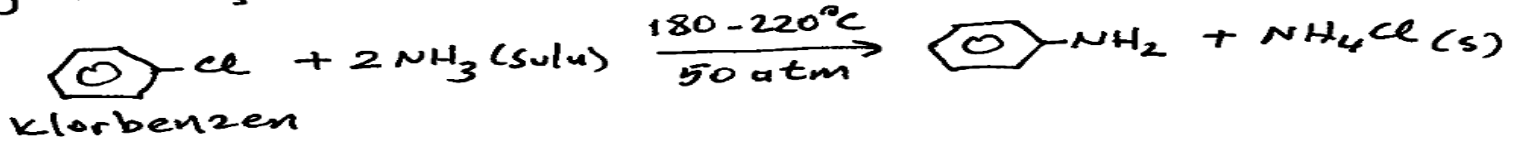
Amonoliz ile aminasyonda, amonyak veya sübstitüe amonyak kullanılır.

örnek olarak ;

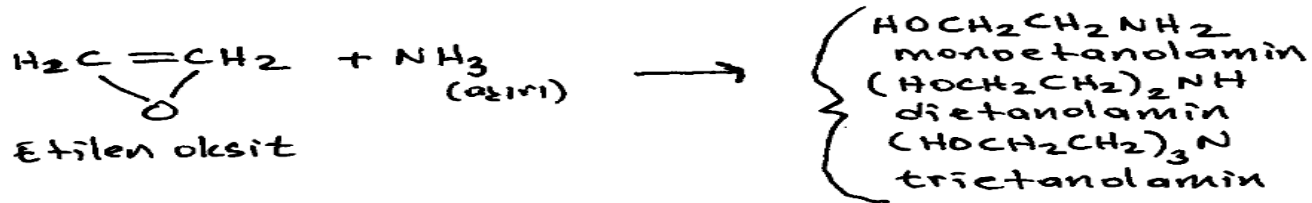


Kullanılan amonyak, sulu amonyak çözeltisidir ve teorik miktarın 4 ile 10 katı fazlası ile katılır. Katalizör çoğu kez kimyasal değışmenin (SN) hızlanmasına yardımcı olur.

Amonoliz reaksiyonu ile anilin üretiminde esas reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir:



• Etanolaminler : Sübstitüsyonda baziklik dereceleri farklı bileşiklerin tuzlarından geçirtili özellikte bileşikler elde etmek için kullanılan bileşiklerdir. Sulu amonyak çözeltisi (%28'lik) iünden 30-40°C'de etilen gazı geçirildiğinde, üç aminden oluşan bir denge karışımı oluşur.



Arzu edilen amini bazi olarak elde etmek için; sıcaklık, basınç ve amonyak/etilen oksit oranı düzürülerek ürünler karışımı yeniden sirküle edilir. Kuvvetli ekzotermik reaksiyondan sonra, reaksiyon ürünleri geri kazanılır, ayrılır amonyak sisteme geri verilir. Amin ürünleri fraksiyonlanarak birbirinden ayrılır.

• Metilaminler : 2 MPa basınç altında katalizör kullanılarak 350-400°C de metanolden elde edilir. Reaksiyon karışımı daha sonra destillenir. istenmeyen ürünlerin geri sirkülasyonu ile mono-, di- ve tri-metilaminlerin oranları ayarlanabilir. A.B.D'de 1981 yılında 102×10^6 kg metilaminler tüketilmiştir. Monometilaminler, %40 patlayıcı, %33 insektisid (böcek öldürücü) ve %8 sürfaktan üretiminde; dimetilaminler, dimetilformamit ve asetamit üretiminde (%40), %14 pestisit (böcek zehiri) ve %13 su soflaştırma alanlarında kullanılmaktadır. Trimetilaminler ise, %70 kolın klorür üretiminde ve %20 biosit yapmakta kullanılır.

Diğer alkilaminler benzer yöntemlerle alkol ve amonyaktan elde edilebilir. Metil, etil, izopropil, sikloheksil ve

benzer aminler uygun alkol ile susuz amonyağın buhar fazındaki reaksiyonu sonucunda elde edilebilir ancak pazar payları küçüktür.

5.2.1.10. Yükseltgeme

Kontrollü yükseltgeme reaksiyonları, petrokimyasal maddelerin dönüştürümü için en iyi yöntemlerden biridir.

En büyük problem, tam yanma ile CO , CO_2 ve su oluştuğu anda reaksiyonu kesmektir. Genellikle, $C-H$ veya $C-C$ bağlarının bölünmesi ile $C-O$ bağları oluşumu ile sonuçlanır. Yükseltgeme reaktifi olarak ucuz ve bol bulunur. Yükseltgeme reaktifi olarak ucuz ve bol bulunması sebebiyle hava tercih edilir. Ancak, hava içinde bulunan azot (reaktif değil), reaksiyonun daha fazla ısıtılmasına ve oluşan ürünlerin seyrilmesine sebep olur, bu durumda ürünün ayrılması zorlaşır. Çok nadir durumlarda oksijen kaynağı olarak ozon kullanılır.

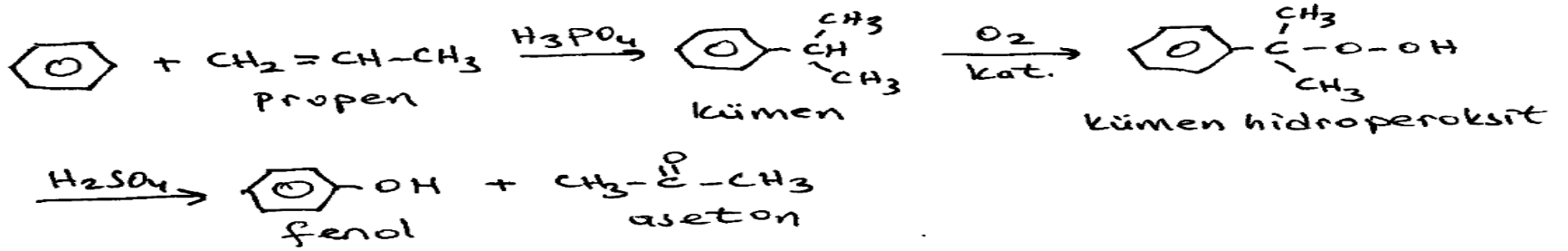
Havadan ayrılmış oksijen gelik endüstrisinde çok fazla miktarda tüketilir, kimya endüstrisinde de her gün binlerce ton kullanılmaktadır. oksijen; verimi artırmak, çevrim aralıklarının kısa olması, debisinin yüksek, ısı kaybının az, reaksiyon hızının yüksek ve kullanılan cihazların daha küçük olmasından dolayı havadan daha ucuza gelmektedir. Hem sıvı - hem de buhar fazı reaksiyonları, endüstriyel olarak kullanılmaktadır.

Bütün yükseltgenme reaksiyonları ekzotermiktir, bu sebeple ağığa çıkan ısı en büyük problemdir. En çok kullanılan katalizör yaklaşık 400°C 'de etkili olan V_2O_5 'dir.

Celanese Corp. kuruluşu, ayrı ayrı propen ve bütan(veya LPG karışımı içindeki) yükseltgeyerek gazlı oksijen içeren kimyasalları elde ettikleri oldukça büyük bir fabrika kurmuştur (Bishop ve Pampa'da). En iyi ürünleri, hava yerine oksijen kullanılarak elde etmişlerdir. Metanol, asetik asit, asetanhidrit, formaldehit, aseton, bütiraldehit, etilasetat, bütanol ve vinilasetat gibi ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin ayrılması, üretim maliyetinin bir kısmını oluşturmuştur.

LPG yükseltgemesinde, uygun katalizörlerin kullanılması ile bazı ürünlerin oluşumu kontrol edilmiştir. Örneğin, bütanın sıvı-fazda 175°C 'de ve 5,5 MPa basınç altında, kobalt katalizörü üzerindeki yükseltgeme reaksiyonunda %60 asetik asit ve %6 formik asit elde edilmiştir. Manganın katalizör olduğu koşullarda ise, %62 asetik asit ve %23 formik asit ele geçmiştir.

Fenol, günümüzde başlıca iki prosesle yapılmaktadır. Her iki yöntem de yükseltgenmeyi içerir. En büyük üretim prosesi, kümenin yükseltgenmesi ile kümen hidroperoksit oluşumu ve bunun fenol ve asetona bozunmasını içerir:



Küçük miktarda fenol, toluenin benzoik aside yükseltgenmesini takiben bozunma reaksiyonları ile de elde edilmektedir.

Benzoik asit, yılda 382×10^6 kg sentezlenen önemli bir endüstriyel bileşiktir. % 54 oranında fenol üretiminde, ancak daha büyük miktarlarda plastikleştirici, benzoil klorür, sodyum benzoat ve bütil benzoat elde etmede kullanılmaktadır.

Üretimi genellikle, toluenin sıvı-fazda kobalt naftalat katalizörü üzerinde hava ile yükseltgenmesi şeklinde yapılmaktadır. Eski proseslerde, toluenin benzoatriklorüre halojenlenmesini takip eden benzoik aside bozundurma reaksiyonu kullanılmıştır.

Maleik asit ve anhidriti, ksilenlerin ve naftalinlerin yükseltgenmesi ile ftalik asitlerin elde edildiği proseslerde yan-ürün olarak elde edilir. Benzenin V_{2O_5} katalizörü üzerinde kısmi yükseltgenmesi ile de elde edilmektedir. Bu reaksiyon bir hayli ekzotermiktir ve proses bütülenlerin başlangıç bileşiği olarak kullanılması şeklinde bazı iyileştirmeler ilave edilmiştir.

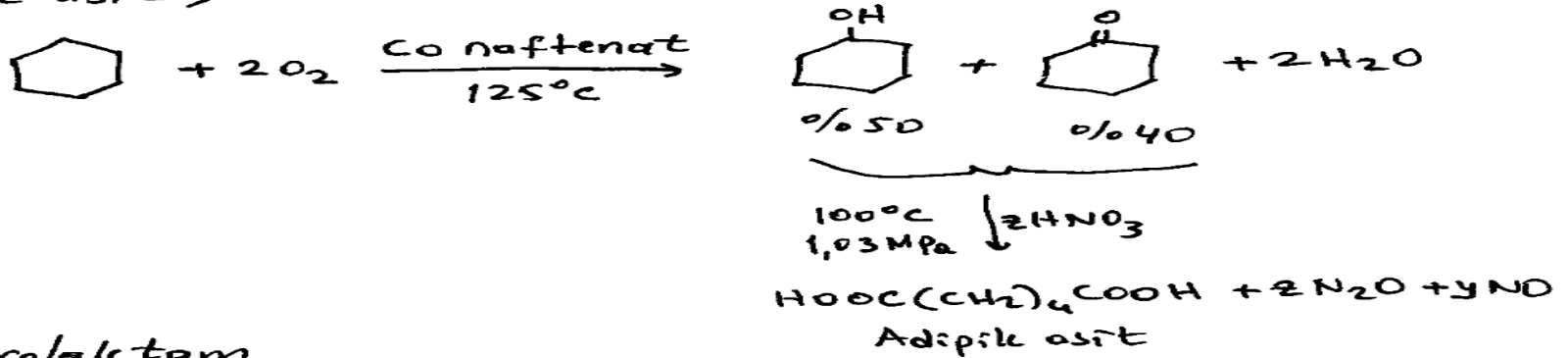
Sıcaklığı yükselterek hidrokarbonların bozunması safla-
mak için kısmi yükseltgenme de kullanılabilir. Örnek
olarak karbon siyahı ve asetilen üretimi verilebilir.

Avrupada formik asit, formamidin yükseltgenmesiyle
yapılmaktadır. A.B.D'de üretilen bütün formik asit
ise, n-bütanın asetik aside yükseltgenme (sıvı faz)
reaksiyonunda yan-ürün şeklindedir.

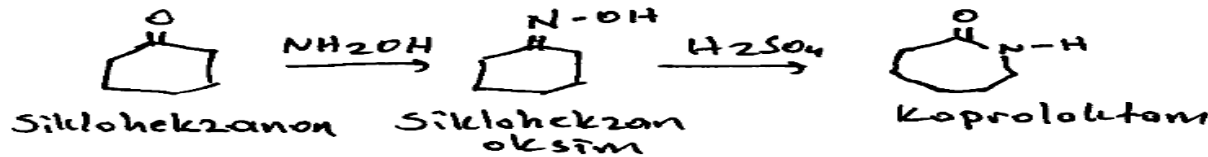
Kaprolaktam, adipik asit ve hekzametilen diamin, siklo
hekzandan yapılmaktadır. Siklo hekzanın bir kısmı,
gözücü olarak kullanılması amacıyla uygun petrol
fraksiyonlarından destilasyon ile elde edilmesine
karşın, yüksek-saflıktaki üretimi benzenin hidro-
jenlenmesiyle yapılır.

Sikloheksandan çeşitli yükseltgenme yolları ile, sikloheksanon, sikloheksanol, aldipik asit veya kaprolaktam elde edilmektedir. Sikloheksanon, fenolün hidrojenlenmesiyle doğrudan elde edilebilir. Bunun hidroksilam ile reaksiyonu sonucunda oluşan sikloheksanon oksim, asidik çevrilme ile kaprolaktama dönüşür. Sikloheksan adipik aside de dönüştürülebilir. Asidin aldiponitrile ve bunda çevrilmesi ile heksametilendiamin elde edilir. Adipik asit ve heksametilendiamin naylon 6.6 yapmak için kullanılır.

• adipik asit ;

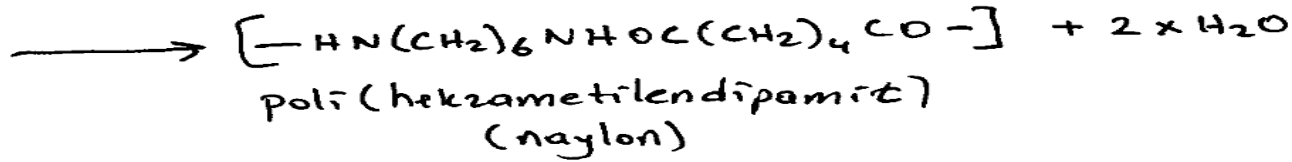
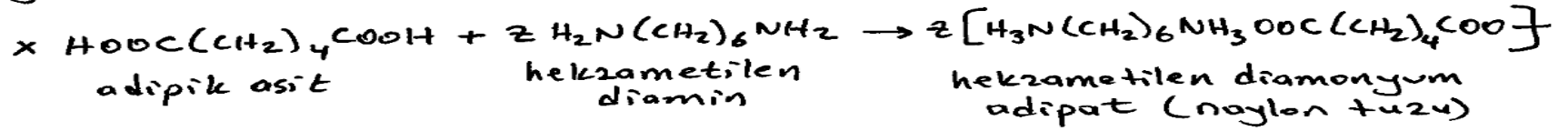


• Kaprolaktam
(6-aminohexanoik asit ; ε-aminohexanoik asit)

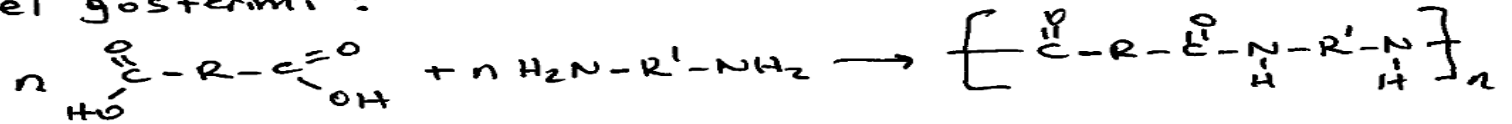


(En büyük üreticiler, BASF, Honeywell, DSM, Bayer, Toray ve Sumitomo/Enichem)

• nylon 6.6 :



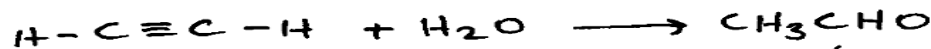
Genel gösterimi :



nylon 6.6 : $\text{R}' = 6 \text{ C}$ ve $\text{R} = 4 \text{ C}'$ lu alkanlar

• Asetaldehit : Asetik asidin öncüsü, 1,3-bütilen glikol, gliksal, pentaeritritol, perasetik asit ve piridin sentezlerinde kullanılmak amacıyla satılır. 1981 yılındaki talep, $409 \times 10^6 \text{ kg}$ civarında olmuştur. Gezişli yarısmalı (birbirine rekabet eden) proseslerle üretilmektedir:

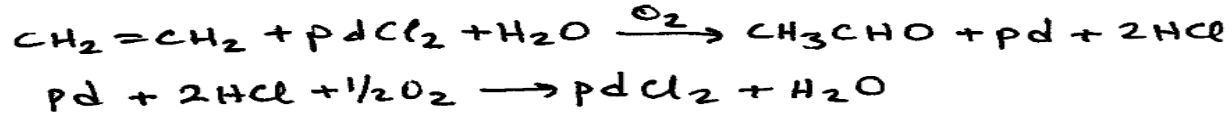
(1) Asetilenin hidrasyonu ile (eski bir proses):



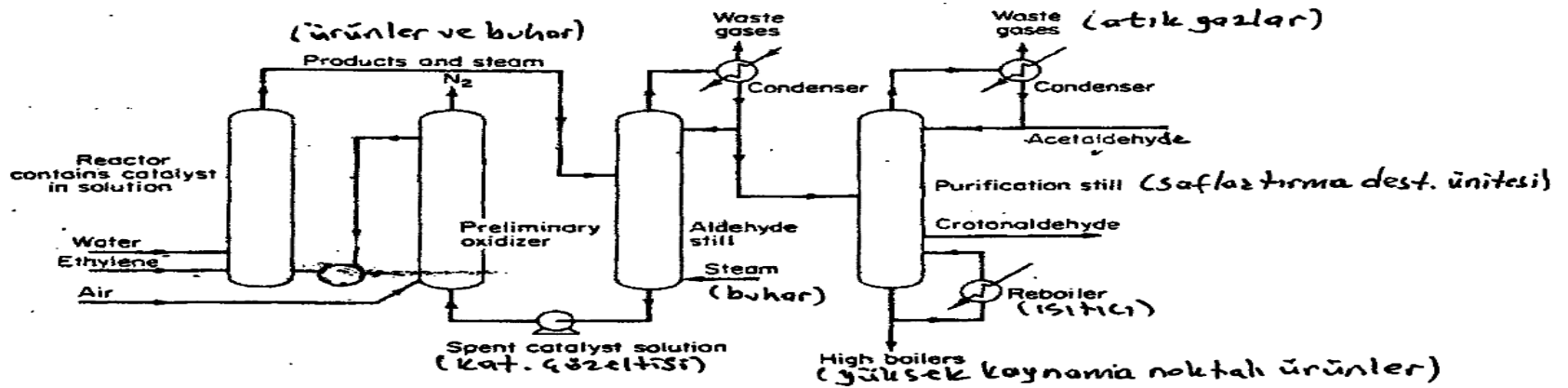
%95

günümüzde önemi kalmamıştır. Bu süreçte, asetilen $70-100^\circ\text{C}$ arasında (reaksiyon ısı ile saflanan) ve 1 atm. basınca altında, sülfürik asit içinde süspansiyon haline getirilmiş $\text{Fe}(\text{III})$ ve $\text{Cıva}(\text{I})$ sülfat karışımından geçirilir.

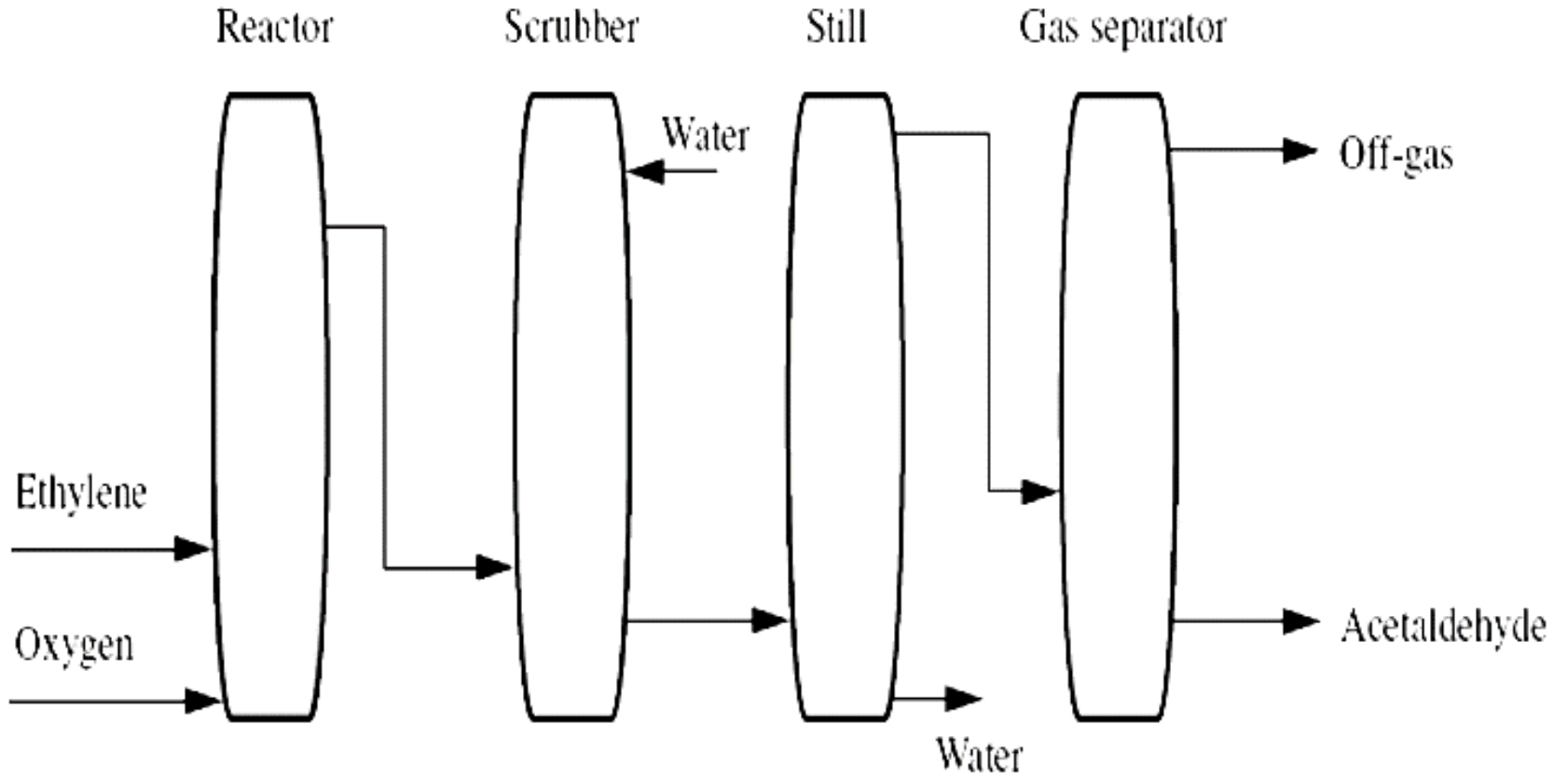
(2) Hoechst tarafından geliştirilen "Wacker prosesi" ile; Bu proste, başlangıç maddesi olarak etilen kullanılır. Etilen hava veya %99 oksijen ile doğrudan yükseltgenir. Katalizör olarak, $CuCl_2$ ile güçlendirilmiş $PdCl_2$ kullanılır.



Etilen gazı, atmosfer basıncı altında çözeltiden kabarcıklar halinde geçirilir. Reaksiyonda açığa çıkan ısı ortamdaki su tarafından (kaynar) uzaklaştırılır. Reaksiyona girmemiş gaz tekrar sisteme verilirken, aldehit ve suyun kondenzasyonu gerçekleşir ve destilasyon ile ayrılır. prosese ilişkin akım-çizelgesi şekil 5.10'da verilmiştir.

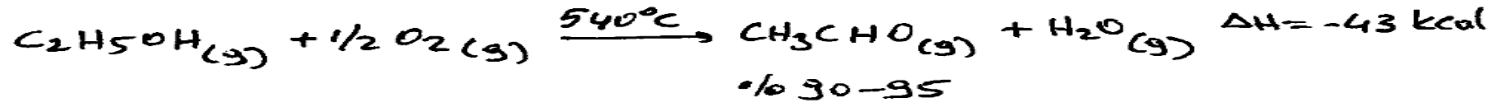


Şekil 5.10. Etilenin yükseltgenmesi ile asetaldehit elde edilmesi prosesi (Wacker prosesi).



Şekil 5.10. Etilenden yükseltgenme reaksiyonu ile asetaldehit elde edilmesi prosesi için akım-çizelgesi.

(3) Etil alkolün, Cu veya Ag tel kafes katalizörü üzerinden geçirilmesiyle:

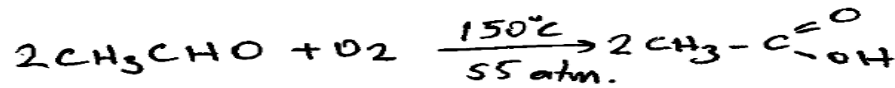


Prosesle yaklaşık %25 asetaldehit dönüşümü sağlanır. Çözeltinin yeniden sirküle edilmesiyle, % 90-95 ürün verimi elde etmek mümkündür.

(4) Düşük molekül kütleli alkanların katalizörsüz yükseltgenmeleri sonucunda, aralarında asetaldehit ve asetik asit bulunan karışık bileşiklerin elde edilmesi. Bu tür karışımları ayırmak güçtür.

Kullanılan asetaldehitin yaklaşık %50'si, asetik asit üretiminde kullanılır. Günümüzde, asetik asidin metanolden karbonilleme ile doğrudan elde edilmesi çalışmaları konusundaki araştırmalar sürmektedir.

• Asetik asit; çok kullanılan bir maddedir ve çoğu asetanhidrite dönüştürülür. Farklı elde edilme yöntemleri vardır. Saf oksijen kullanılarak asetaldehitin yükseltgenmesi ve fermentasyon gibi.

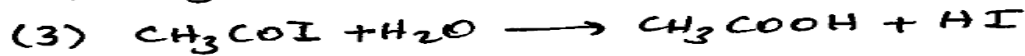
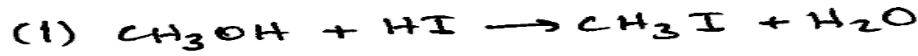


Yan ürünler, etil asetat, formik asit ve formaldehit.
(Asetik asitten düşük kaynadıkları için destilasyonla ayrılır)

metanol karbonilleme ile;



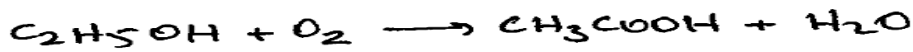
proses, iyotmetanların ara ürün olarak kullanıldığı üç basamaktan oluşur:



proses koşulları ayarlanarak aynı ünite de asetonhidrit üretimini de yapılabilir.

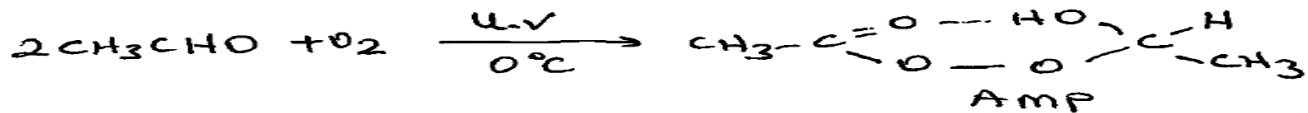
proseste katalizör olarak; $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, katıra katalizörü ($[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$)

Yükseltgen fermentasyon ile alkolden;



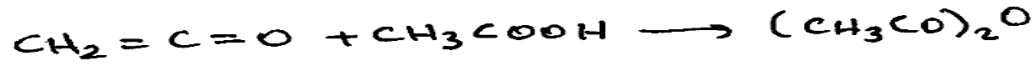
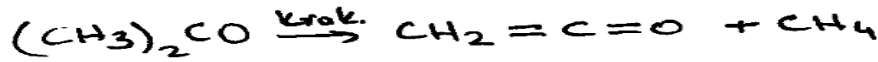
Sirke yapısında bulunan asetik asit, önceleri asetik asit bakterileri (Asetobakter) tarafından yeterince oksijen bulunan ortamda alkol içeren yiyeceklerden elde edilmistir. Elma, sarap, malt, pirinç veya patates gibi.

Asetaldehitin düşük sıcaklıkta kontrollü yükseltgenmesi ile asetaldehit monoperasetat (AMP) elde edilir.



AMP, epoksitleri veya asetik asit üretmek için kullanılır.

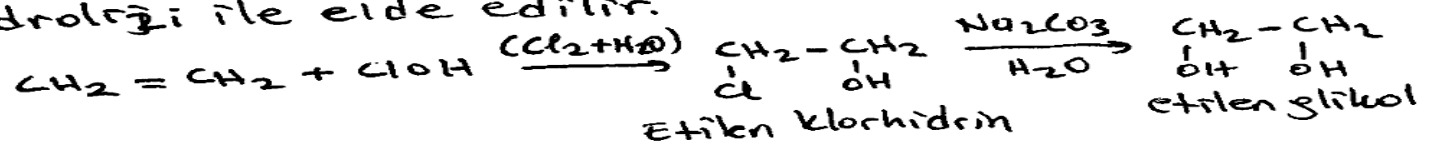
Eastman firması, kömürden kimyasal madde üretmek için oldukça büyük fabrikalar kurmuştur. Asetanhidrit, keten ve asetik asit arasındaki reaksiyonla elde edilmiştir. Ancak, asetonun krakingi ile keten elde edilmesi sırasında çok fazla enerji gerekir.



Keten çok kararsız bir bileşik olduğundan elde edilmez kullanılmalıdır. Asetanhidrit, vinil asetat ve diğer asetilleme reaksiyonları için kullanılır.

- Etilen glikol; %40 oranında antifriz ve %50 oranında fiber ve filim endüstrisinde uzun yıllardan beri kullanılan önemli bir petrokimyasaldır. 1981 yılına göre talep 2×10^9 kg'dır.

Çoğu alkole benzer şekilde orijinal olarak, klor ve suyun $(HOCl)$ etilen ile reaksiyonu sonucu oluşan klorhidrinin hidrolizi ile elde edilir.



Endüstride etilen glikol, etilenin 220°C'de O₂ (hava) ile Ag katalizörü üzerinde yükseltgenmesiyle elde edilir.



Proseste, etilen ve hava karışımı iğine, CO₂'e yükseltgenmeyi azaltmak için etilen diklorür (1 ppm) ilave edilir. Karışım Ag veya Ag₂O katalizörü üzerinden geçirilir (1 atm, 280°C), temas süresi 1-5'dir. Etilenin 70-80'i dönüştürülür. Etilen oksit, su ile yıkanarak uzaklaştırılır.

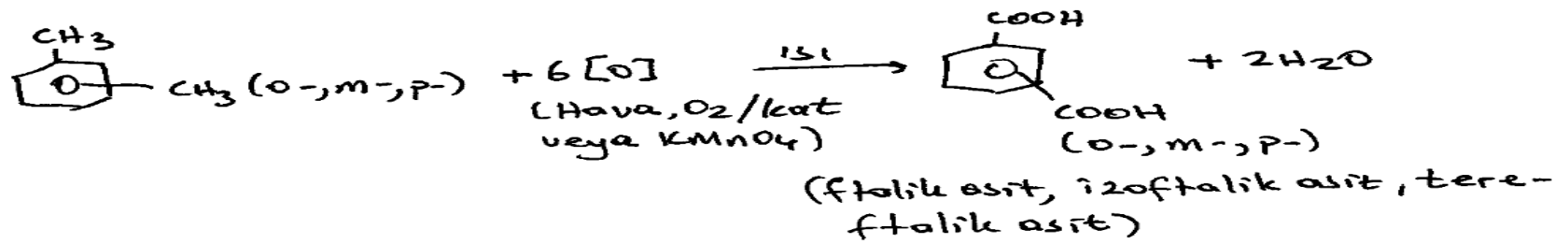
Etilen oksidin sıvı-faz reaksiyonu, seyreltik H₂SO₄ çözeltisi içinde 60°C'de gerçekleştirilir, oldukça yavaş bir reaksiyondur. Suyun aşırısı kullanılır ve oluşan mono- di ve trietilenglikoller vakum destilasyonu ile ayrılır.

Yükseltgenme ile elde edilen aromatik ürünler;

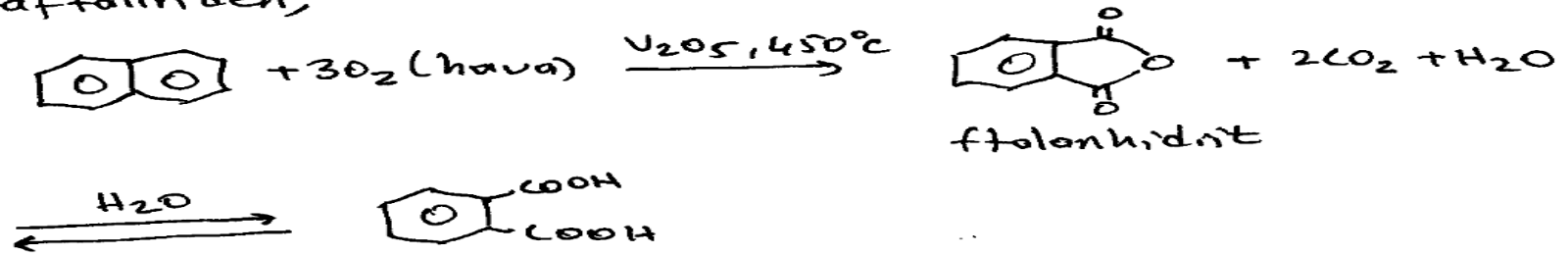
- Ksilenler veya naftalinin yükseltgenmesi ile ftolik asitler.



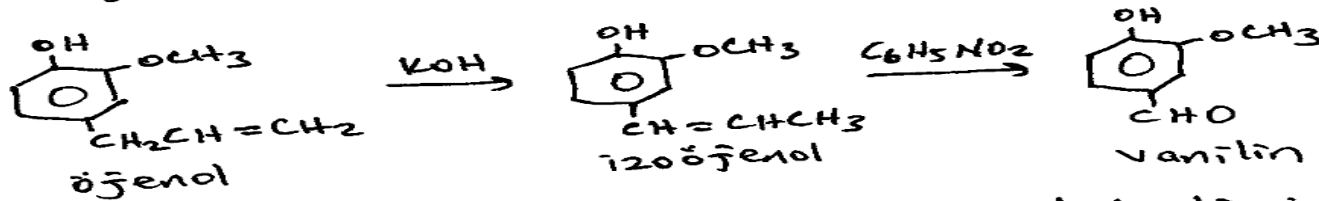
Çözücü olarak CH₃COOH, katalizör olarak Kobal-Mangan ve destekleyici olarak bromür kullanılır.



naftalinden;

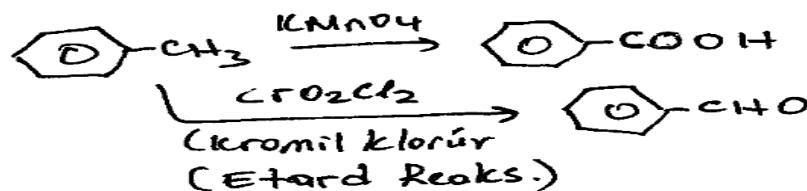


• öjenolden vanilin;

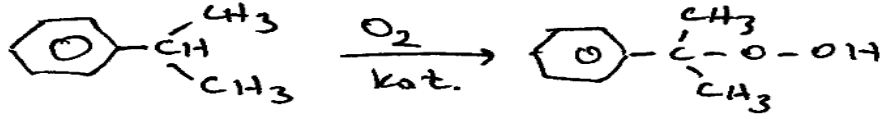


vanilin, yılda 680 000 kg'dan fazla tüketimi olan bir gıda katkısı (aroma ve lezzet verici)'dir.

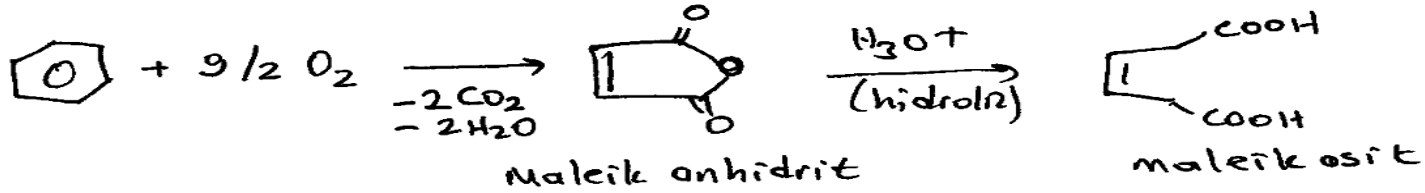
• Toluenin benzaldehit ve benzoik aside yükseltgenmesi;



- Kümeden kümenhidroperoksit :



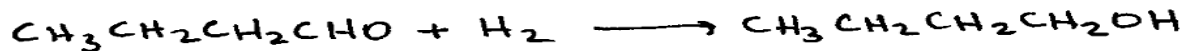
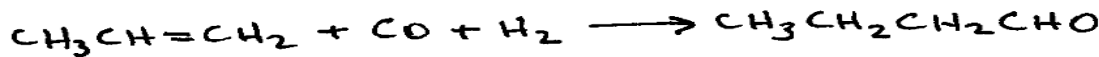
- Maleik asit ve maleik anhidrit (benzenin yüks.):



Maleik anhidrit, fixed-bed reaktörde 0,15-0,25 MPa basınç altında V_2O_5 katalizörü üzerinden, benzen (1 mol) - hava (O_2) (1,4 mol) karışımının geçirilmesiyle elde edilir. Endüstride maleik asit, maleik anhidritin hidroliziyle elde edilir.

5.2.1.11. Hidroformilleme (oxo-reaksiyonu)

Aldenit veya alkolleri ilave bir C atomu içerecek şekilde olefinlerden elde etmek için "oxo-reaksiyonları" önerilmiştir.



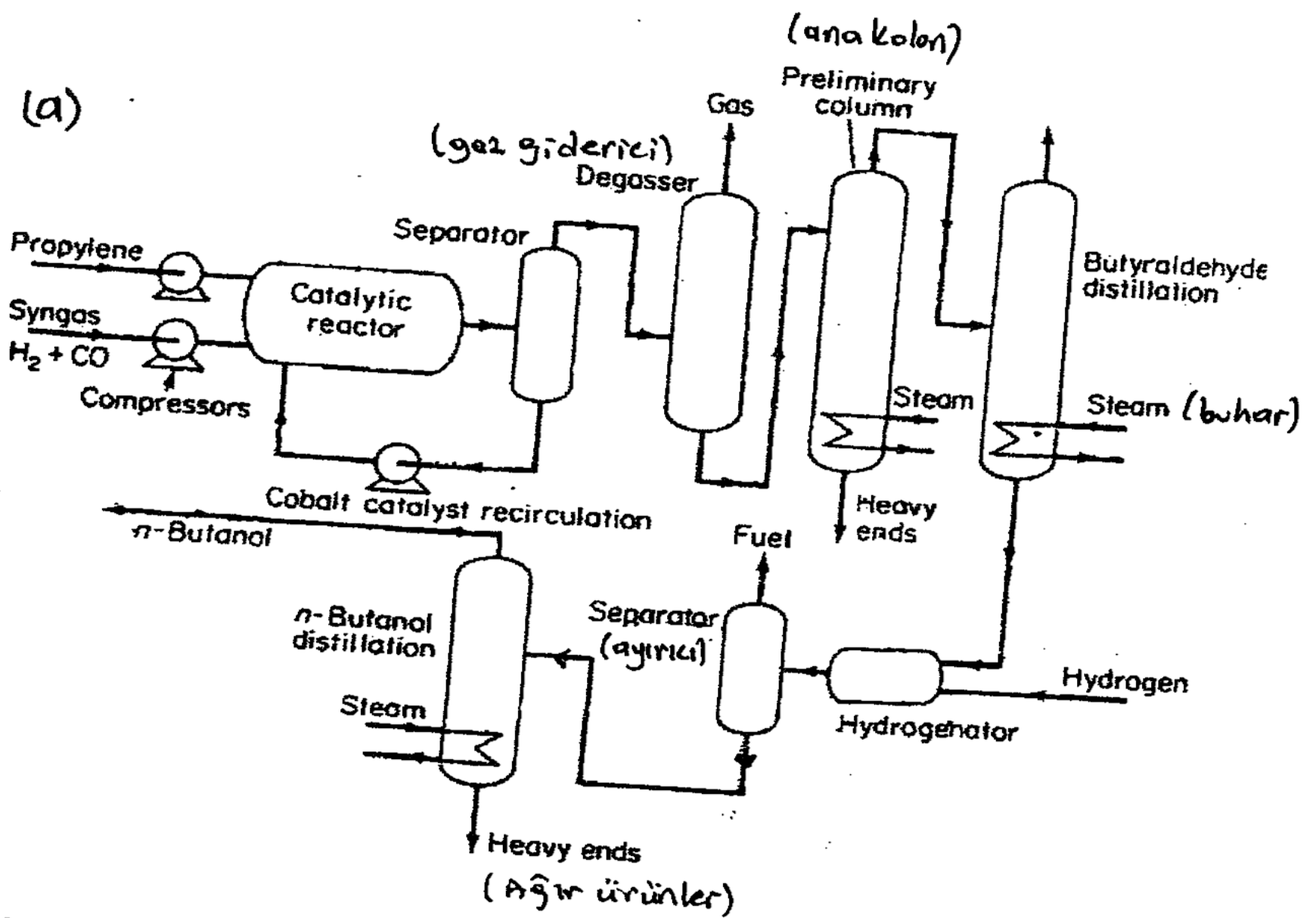
Sıvı fazda bulunan (sıvı) olefin, 27-30 MPa basınç altında gözünebilen bir kobalt katalizörü ortamında 150-170°C'de reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda aldehit ve daha az miktarda alkol oluşur.

Reaksiyonda kullanılan kobalt katalizörü, $HCo(CO)_4$, Otto Roelen tarafından bulunmuştur. 1970'lerden beri çoğu hidroformilleme reaksiyonlarında rodyum katalizörleri kullanılmaktadır, $(HRh(CO)(PPh_3)_2)$.

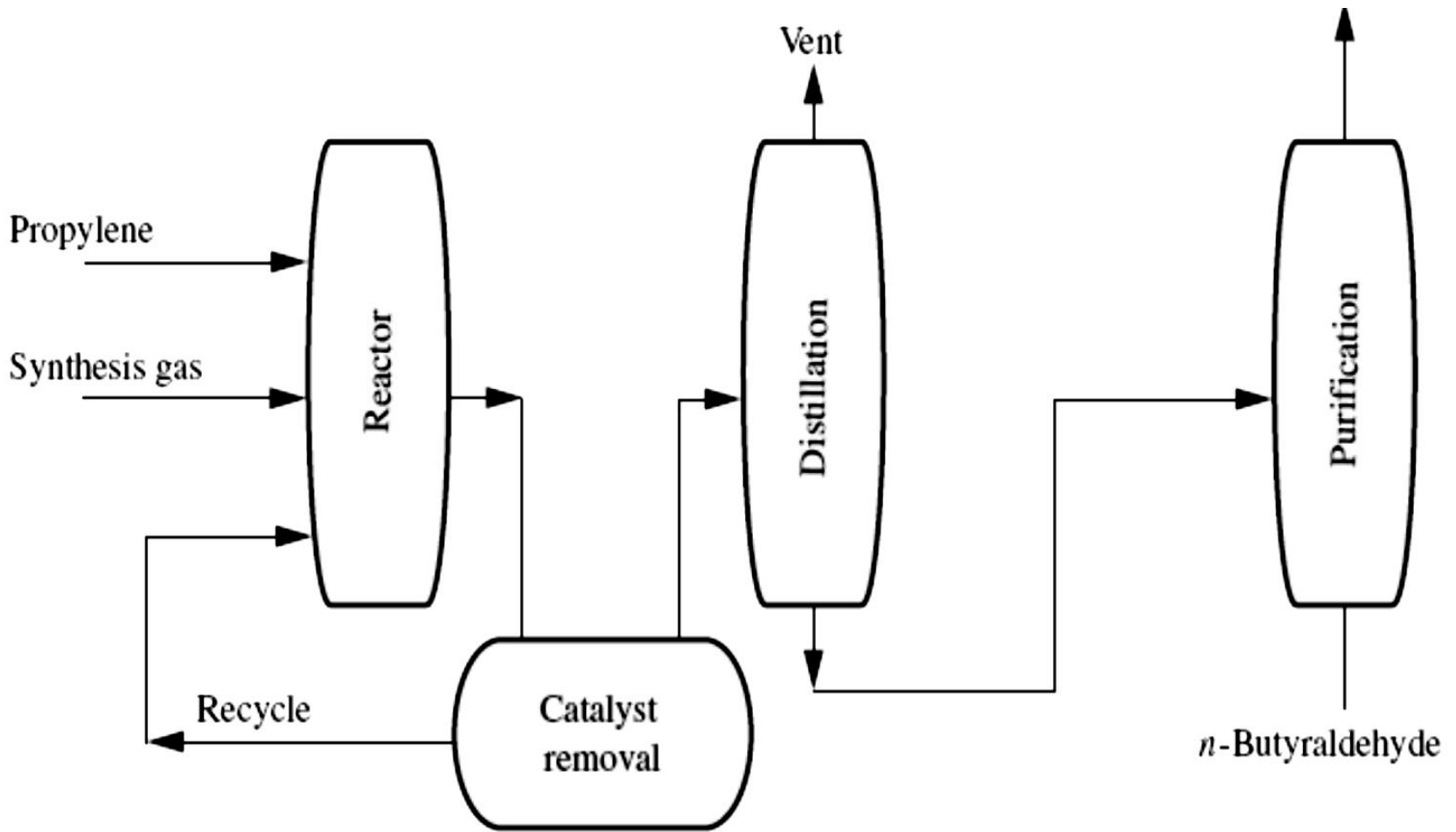
Katalizör ve buhar sisteminde sürekli sürkile edilir. Proseste, %97'nin üzerinde dönüşüm elde edilmiştir. Reaksiyon oldukça ekzotermiktir, CO ve H_2 genellikle "sentez gazı" şeklindedir.

Propilen kullanıldığında, n- ve izo-bütiraldehit oluşur. Bu reaksiyon, çoğunlukla C_3 ve C_7 'den C_{12} olefinlere uygulanır. C_7 hidrokarbonu kullanıldığında, dimetil- ve etilheksanoller ile metilheptanollerden oluşan bir seri elde edilir.

oxo-sentezi ile butiraldehit ve n-bütanol elde edilmesine ilişkin akım arzalgisi Şekil 5.11'de gösterilmiştir.

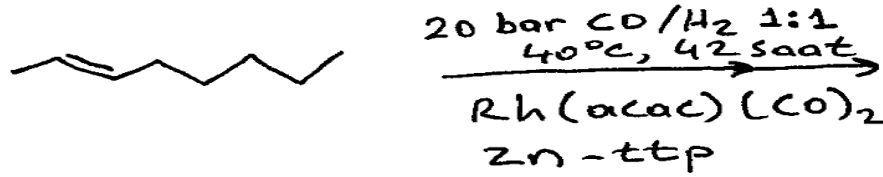


Şekil 5.11. (a) Hidroformilleme yöntemi ile (oxo prosesi) bütiraldehit ve n-bütanol elde edilmesi prosesi



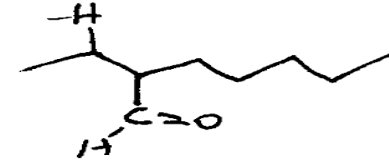
Şekil 5.11. (b) Hidroformilleme yöntemi ile (oxo prosesi) bütiraldehit elde edilmesi prosesi

2-oktenin hidroformillemesi;



ttp: tetrafenilporfirin

acac: asetilaseton



%63 dönüşüm

%80 3-izomer

%15 2-izomer

5.2.1.12. Polimerizasyon

Polimerizasyon proseslerinin, motor ve uçak benzinlerinde kullanılan yüksek oktan özelliği oluşturan bileşiklerin atık hidrokarbonlardan sentezinde uygulandığını daha önceki bölümde (Bölüm 3) görmüştük.

Polimerizasyon prosesleri, bunun dışında, endüstride kullanılan pek çok malzemenin ve ara ürünlerin sentezinde kullanılmaktadır.

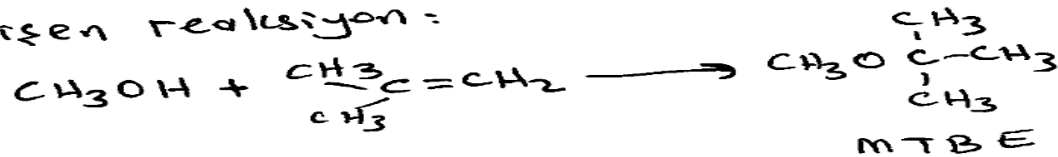
Plastik ve reçinelerin sınıflandırılması çizelge 5.1, özellikleri ve uygulama alanları çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

5.2.1.13. 4eřitli Bileşikler

• Metil tersiyer bütileter (MTBE): Son yıllarda, benzinin oktan sayısını artırdığı için bir hayli ilğiren bir bileşik olmuştur. Ayrıca, C₄ buhar karışımı iından seviciler olarak izobütileni uzaklaştırır bu özelliğinden dolayı yüksek saflıkta 1-büten elde etmek için karışımına ilave edilir. MTBE izole edilebildiği için, kraig edilerek saf izobütilen ve metanole dönüştürölür. Bu da, MTBE'ye olan ilğiyi artırmıştır. Bu prosesi kulanarak bir üretim tesisinde, 1981 yılında 5x10⁷ kg tersiyer bütile fenol ile izobütilenlerden (diğer ürün) polizobütilenler elde edilmiştir.

MTBE elde etme reaksiyonu çok hızlı ilerler ve oldukça sevicidir. Reaksiyon, iyon-değistirici reatine katalizörü iueren sabit-yatak (fixed bed) reaktörde sıvı faz üzerinde, bütene-bütan fraksiyonunun (karışım) metanol ile etkileştirilmesiyle yürütölür (şekil 5.12).

Geliřen reaksiyon:



Reaktörden alınan effluent (reaksiyon ürünleri karışımı) destillenerek %99 saflıkta MTBE elde edilir. Geride çok küçük yüzdede değişmemiş izobütilen kalır.

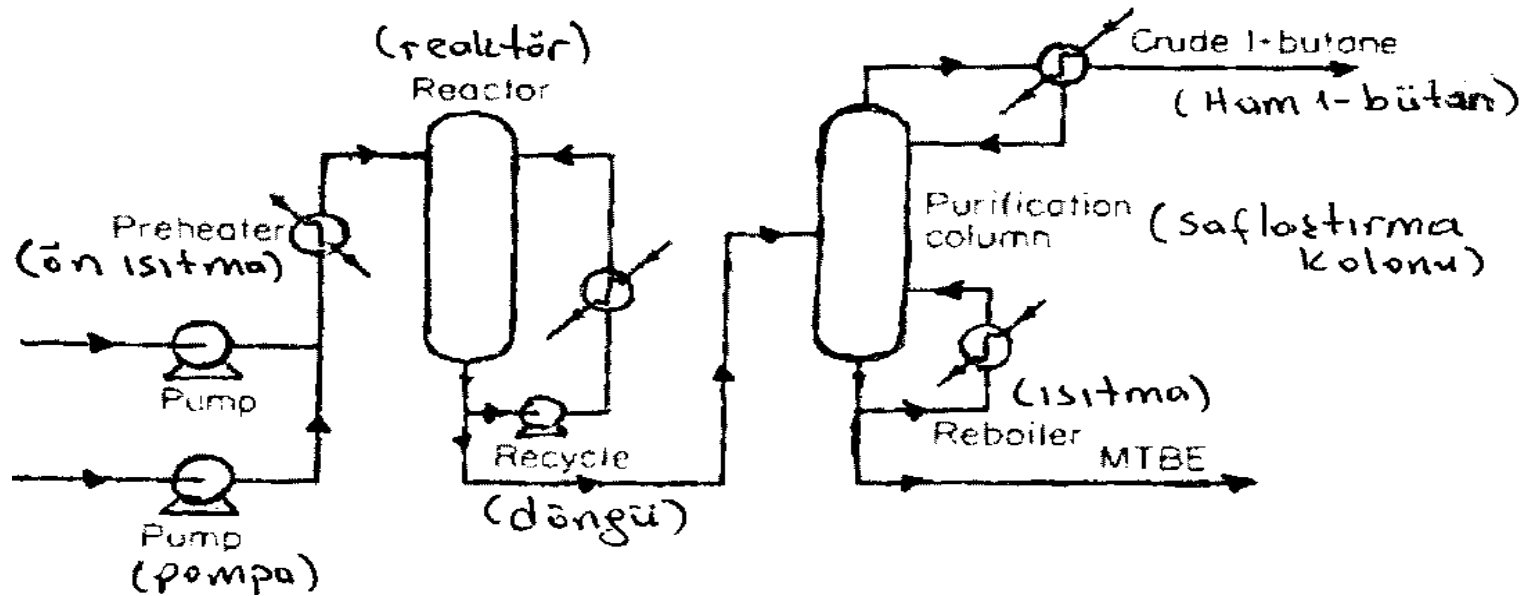
Sürekli artan oranlarda kükürt, rafinasyon işlemleri ve doğal gaz saflaştırma proseslerinden elde edilmektedir (geri kazanım). Petrolün ağır fraksiyonlarından serbest kükürt, hidrodesülfürizasyon ile genellikle H_2S yapısında geri kazanılabilmektedir. Bu kükürt saf olandan daha ucuz olduğu için, asetonon izopropil alkol elde etme prosesinde kullanılır.

- Karbon disülfür; temel olarak rayon sentezinde kullanılır. Geleneksel olarak, kömür ve kükürttten elektrotermal yöntemlerle elde edilir. Ancak günümüzde metan ve kükürttten katalizlenmiş bir reaksiyonla

yapılmaktadır. Reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Kömür ve kükürtten elde edilmesi reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Şekil 5.12. MTBE ve 1-bütan elde edilmesi süreci için basitleştirilmiş akım-gezeltisi.

BÖLÜM SONU VE DÖNEM SONU

