

ÖZET**ETENDEN EN AZINDAN BÜTEN VE OKTENİN KOMBİNE ÜRETİMİ**

Buluş, etenden en azından bütün ve oktenin kombine şekilde üretilmesi ile ilgilidir. Bu, 5 etenden en azından bütünün ve oktenin kombine şekilde üretilmesine yönelik olarak, masraflı bir katalizör ayrıştırması olmadan işletilebilen ve bununla birlikte, aşağı akış yönünde bağlanan, homojen şekilde katalizlenen prosesleri kontamine etmeyen, tamamen heterojen bir şekilde katalizlenen bir yöntemin sağlanmasını amaç olarak alır. Ayrıca, proses, kurulu teknolojiler ile bütün ve oktenin değerlendirilmesine yönelik 10 olarak uyum halinde bulunmasına yönelik olarak mümkün olduğunca sıvı faz halinde yürütülebilmelidir. Buna ek olarak, önerilen proses, pazar ihtiyaçlarındaki herhangi bir değişikliğe tepki verebilmek üzere, her iki hedef ürün olan bütün ve oktenin yanı sıra ek olarak üçüncü hedef ürün olarak heksen üretme kapasitesine de sahiptir.

İSTEMLER

1. Aşağıdaki adımlarla etenden en azından bütün ve okten kombine üretimine yönelik yöntemdir:
 - 5 a) kaynama noktası veya kaynama aralığı bütünlerin kaynama noktaları altında olan inert bir çözücü madde sağlama;
 - b) en azından inert çözücü maddeyi ve bunun içinde çözünen eteni içeren birinci başlangıç karışımı sağlama;
 - c) birinci başlangıç karışımını birinci senteze nakletme;
 - 10 d) Birinci sentezde birinci başlangıç karışımının içerdiği eteni en azından bir kısmının birinci heterojen katalizör eşliğinde ve inert çözücü madde eşliğinde oligomerize ederek en azından inert çözücü maddeyi, bütüni, hekseni ve okteni kapsayan birinci reaksiyon karışımı elde etme;
 - e) birinci reaksiyon karışımını ve/veya bunu baz alan bir madde akımını işleyerek inert çözücü maddeyi içeren bir düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonu, 15 en azından bütünleri içeren bir C₄ fraksiyonu, heksenleri içeren bir C₆ fraksiyonu, oktenleri içeren bir C₈ fraksiyonu ve sekizden fazla karbon atomu bulunan hidrokarbonlar içeren bir C₈₊ fraksiyonu haline getirme;
 - f) düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonunun en azından bir kısmını birinci 20 başlangıç karışımının hazırlanmasında kullanma;
 - g) C₆ fraksiyonunun en azından bir kısmını kullanarak en azından heksen ve heksen içinde çözünen eten içeren ikinci başlangıç karışımını sağlama;
 - h) ikinci başlangıç karışımını ikinci senteze nakletme, burada ikinci sentez birinci sentezden mekansal olarak ayrıdır;
 - 25 i) ikinci sentezde ikinci başlangıç karışımının içerdiği etenin en azından bir kısmını ikinci başlangıç karışımının içerdiği heksenin en azından bir kısmı ile ikinci heterojen katalizör eşliğinde reakte ederek en azından okten içeren ikinci reaksiyon karışımı elde etme;
 - k) ikinci reaksiyon karışımını birinci reaksiyon karışımı veya bunu baz alan 30 madde akımı ile birlikte işleme.
2. İstem 1'e göre yöntem olup özelliği, birinci distilasyon kolonu yardımı ile düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonu tepeden birinci reaksiyon karışımından veya birinci reaksiyon karışımı bazlı madde akımından ayrıştırılarak kendisinden de 35 C₄ fraksiyonu, C₆ fraksiyonu, C₈ fraksiyonu ve C₈₊ fraksiyonu ayrıştırılan, büyük

ölçüde çözücü madde içermeyen bir taban artığı ürünü elde edilmesi ile karakterize edilmesidir.

- 5 3. İstem 2'ye göre yöntem olup özelliği, düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonun inert çözücü madde yanında birinci sentezde ve/veya ikinci sentezde reakte edilmeyen eten içermesi ile karakterize edilmesidir.
- 10 4. İstem 1'e veya İstem 2 veya 3'ten birine göre yöntem olup özelliği, inert çözücü maddenin propan veya izobütan veya bu iki alkanın bir karışımı olması ile karakterize edilmesidir.
- 15 5. İstem 1'e göre veya İstem 2 ile 4'ten birine göre yöntem olup özelliği, birinci sentezde reaksiyon koşullarının aşağıdaki gibi seçilmesi:

Sıcaklık:	20°C ila 150°C
Basınç:	1*10 ⁵ Pa ila 50*10 ⁵ Pa
Alan/zaman yükü:	3 ila 50 saat ⁻¹

ve birinci başlangıç karışımında etenin çözücü maddeye molar oranının 0,1 ve 0,5 arasında bir değere ayarlanması ile karakterize edilmesidir, burada birinci başlangıç karışımındaki eten oranı ve birinci sentezin reaksiyon koşulları çözücü madde sıvı safhada mevcut olacak şekilde seçilir.
- 20 6. İstem 5'e göre yöntem olup, burada birinci başlangıç karışımındaki eten oranı ve birinci sentezin reaksiyon koşulları eten tamamen sıvı çözücü madde içinde çözülecek şekilde seçilir.
- 25 7. İstem 5'e göre yöntem olup, burada birinci başlangıç karışımındaki eten oranı ve birinci sentezin reaksiyon koşulları eten kısmen sıvı çözücü madde içinde çözülecek ve kısmen gaz safhasında bulunacak şekilde seçilir.
- 30 8. İstem 1'e göre veya İstem 2 ile 7'den birine göre yöntem olup özelliği; ikinci başlangıç karışımında eten oranının ağırlıkça %0,1 ve ağırlıkça %30 arasında olması ve ikinci sentezin 20°C ve 150 °C arasında bir sıcaklıkta ve 1*10⁵ Pa ve 50*10⁵ Pa arasında gerçekleşmesi ile karakterize edilmesidir, burada ikinci

başlangıç karışımındaki eten oranı ve ikinci sentezin reaksiyon koşulları heksen sıvı safhada olacak ve eten içinde tamamen çözünecek şekilde seçilir.

- 5 9. İstem 1'e göre veya İstem 2 ile 8'den birine göre yöntem olup özelliği, ikinci reaksiyon karışımının sadece C₆ fraksiyonunun en azından bir kısmı kullanılarak ve eten eklenerek hazırlanması ile karakterize edilmesidir.
- 10 10. İstem 9'a göre yöntem olup özelliği, ikinci reaksiyon karışımının sadece C₆ fraksiyonunun bir kısmı kullanılarak ve eten eklenerek hazırlanması ve C₆ fraksiyonunun ikinci kısmının çıkarılması ile karakterize edilmesidir.
- 15 11. İstem 9'a göre yöntem olup özelliği, ikinci reaksiyon karışımının sadece C₆ fraksiyonunun tamamı kullanılarak ve eten eklenerek hazırlanması ile karakterize edilmesidir.
- 20 12. İstem 1'e göre veya İstem 2 ile 11'den birine göre yöntem olup özelliği, heterojen katalizör olarak en az iki bileşen içeren bir katı kullanılması ile karakterize edilmesidir, burada birinci bileşen Ni, Cr, Fe, Ti'den seçilen ve metalik ve/veya oksidik ve/veya hidridik biçimde bulunan en az bir eleman kapsar ve burada ikinci bileşen Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂'den seçilen en az bir metal oksit kapsar.

TARİFNAME

ETENDEN EN AZINDAN BÜTEN VE OKTENİN KOMBİNE ÜRETİMİ

Buluş, etenden en azından bütün ve okten kombine üretimi ile ilgilidir.

5

Hidrokarbonlar, sadece karbon (C) ve hidrojen (H) meydana gelen kimyasal bileşiklerdir. Alkenler (eşanlamlısı: olefinler), moleküllerinde bir C=C çift bağına sahip hidrokarbonlardır. Alkenler (eşanlamlısı: parafinler) ise sadece tek bağlara sahip hidrokarbonlardır. Bu nedenle doymuş olarak da tanımlanırlar.

10

Hidrokarbonlar organik kimyada genellikle ilgili madde sınıfına C_n öneki getirilerek molekül başına karbon atomlarına göre tanımlanır. Burada n, bir moleküldeki karbon atomlarının sayısını belirtir. Örneğin C_4 olefinlerin dört karbon atomlu alken sınıfında maddeler olduğu anlaşılır. C_8 olefinler de buna göre molekül başına sekiz karbon atomuna sahiptir. Aşağıda C_{n+} öneki kullanılan yerlerde molekül başına karbon atomu sayısı n üzerinde olan bir madde sınıfı söz konusudur. Buna göre bir C_{4+} olefin en az beş karbon atomuna sahiptir.

15

En basit olefin etendir (etilen). İki karbon atomu bulunur. Eten önemli bir temel kimyasaldır ve bu nedenle büyük miktarlarda üretilir. Bu üretim genellikle buharlı kraking yolu ile naftadan gerçekleşir. Ayrıca yine doğal gazın bir bileşeni olan etan dehidrojenasyonu yolu ile de elde edilebilir. Giderek daha fazla konvansiyonel olmayan doğal gaz kaynağının işletmeye açılması ve doğal gaz teşvikinin azalması nedeniyle doğal gaz bazlı eten oranı sürekli artmaktadır.

20

25

C_4 olefinler arasında 1-büten, cis-2-büten, trans-2-büten ve izobüten olmak üzere dört izomer madde bulunur. Burada 1-büten ve iki 2-büten lineer bütünler grubundayken, izobüten dallanmış bir olefin teşkil eder. Lineer C_4 olefinler olan 1-büten, cis-2-büten ve trans-2-büten literatürde genellikle "n-büten" olarak özetlenir. Termodinamik koşullara bağlı olarak bu dört izomer C_4 olefin çoğunlukla birlikte bulunur. Bu nedenle "bütün" teriminin kullanımında tekil ve çoğul ayrımı yapılmaz. Başka bilgi verilmediği sürece bu metinde "bütün" söz konusu olduğunda dört karbon atomu bulunan lineer bir alken (veya n-büten) veya dört karbon atomu bulunan farklı izomer alkenler içeren bir karışım kastedilir.

30

35

Bütenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile bunların teknik olarak işlenmesi ve değerlendirilmesi hakkında güncel bir genel görünüş aşağıdaki kaynaklarda bulunabilir: F. Geilen, G. Stochiol, S. Peitz and E. Schulte-Koerne: Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (2013)

5

Günümüzde bütenler ağırlıklı olarak buharlı parçalayıcıda veya akışkan katalitik parçalayıcıda (FCC) petrol fraksiyonlarının kraking işlemi sırasında ortaya çıkar ve çok çeşitli endüstriyel kimyasalın üretimine yönelik ara ürün olarak kullanılır.

- 10 Aşağıda "heksen" altı karbon atomu bulunan bir olefin veya birden fazla farklı C₆ olefin içeren bir karışım anlamına gelir. Bu nedenle "heksen" teriminde tekil ve çoğul ayrımı yapılmaz. C₆ olefinler arasında 1-heksen, (*E*)-2-heksen, (*Z*)-2-heksen, (*E*)-3-heksen, (*Z*)-3-heksen, 2-metil-1-penten, 2-metil-2-penten, (*R*)-3-metil-1-penten, (*S*)-3-metil-1-penten, (*E*)-3-metil-2-penten, (*Z*)-3-metil-2-penten, 4-metil-1-penten, (*E*)-4-metil-2-penten, (*Z*)-4-metil-2-penten, (3*S*)-2,3-dimetil-1-büten, (3*R*)-2,3-dimetil-1-büten, 2,3-dimetil-2-büten ve 3,3-dimetil-1-büten olmak üzere on sekiz izomer bulunur. Ancak yalnızca plastik üretiminde monomer veya komonomer olarak kullanılan 1-heksen ve 4-metil-1-penten maddeleri endüstriyel açıdan önem taşır. Bu amaçla oligomerizasyon sırasında etenden veya C₃ olefin propenden üretilirler. Oligomerizasyon daha sonra ayrıntılı olarak açıklanacaktır.
- 20

- Okten ile sekiz karbon atomu bulunan bir olefin veya birden fazla farklı C₈ olefin içeren bir karışım anlamına gelir. C₈ olefinler arasında burada sayılması konu dışına çıkacak olan çok sayıda izomer bulunur. C₈ olefinlerin endüstriyel açıdan önemi olan bir ikamesi, eten oligomerizasyonu yolu ile üretilen ve polietilen içinde komonomer olarak kullanılan 1-oktendir.
- 25

- Okten üretimine yönelik alternatif bir yol da n-büten dimerizasyonudur. Bu sırada ortaya çıkan sekiz karbon atomlu olefin karışımı dibüten olarak adlandırılır, yani burada kullanılan terminoloji bakımından özel bir oktendir. Dibütenin özelliği, kendisini diğer okten karışımlarından ayıran izomer dağılımıdır.
- 30

Oligomerizasyon sırasında münferit n-büten moleküllerinin bağlanma şekline göre farklı dallanma derecelerine sahip bir oligomerizat elde edilir. Dallanma derecesi, izomer

karışımındaki C₈ molekülü başına düşen ortalama metil grubu sayısını belirten izoindex ile tarif edilir. Dibüten izoindexi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{İzoindex} = (\text{Metilhepten ağırlık oranı} + 2 \cdot \text{Dimetilheksen ağırlık oranı}) / 100$$

5

Örneğin C₈ olefinlerden meydana gelen bir ürün karışımının izoindexine n-oktenler 0, metilheptanlar 1 ve dimetilheksenler 2 katkı yapar. İzoindex ne kadar düşüğe karışımın içindeki moleküller o kadar daha az dallanmış yapıda olur. Bu bağlamda dallanmışın tersi lineerdir. Buna göre yüksek lineerliğe sahip bir ürünün dallanmışlık derecesi düşük olur.

10

Dallanmışlık derecesinin düşük olması, olefin karışımının yumuşatıcı üretimine yönelik ham madde olarak kullanılması halinde önem taşır. Bilimsel incelemeler hidroformilleme, hidrojenleme ve esterleştirme yolu ile yumuşatıcı haline getirilen olefin karışımlarının dallanmışlık derecesinin yumuşatıcının özellikleri ve kalitesi bakımından belirleyici olduğunu göstermektedir.

15

Bir C₈ olefin karışımının yüksek kaliteli yumuşatıcı ham maddesi olmak için ulaşması gereken izoindex, yumuşatıcı müşterilerinin taleplerine bağlıdır ve zamanla değişmektedir. Şu anda çoğunlukla 1.1'den düşük bir izoindex talep edilmektedir.

20

Şimdiye kadar birkaç kez değinilen oligomerizasyon, hidrokarbonların kendileriyle reaksiyonu anlamına gelir, burada uygun şekilde daha uzun zincirli hidrokarbonlar oluşur. İki ila sekiz karbon atomuna sahip olefinler oldukça iyi bir şekilde oligomerize edilebilmektedir.

25

Böylece örneğin üç karbon atomuna sahip iki olefinin oligomerizasyonu yolu ile altı karbon atomuna sahip (heksen) bir olefin oluşturulabilir. İki molekülün birbiri ile oligomerizasyonu dimerizasyon olarak adlandırılır. Buna karşın üç karbon atomuna sahip üç olefinin birbirine bağlanması (trimerizasyon) halinde dokuz karbon atomuna sahip bir olefin meydana gelir. Oligomerizasyonun n-bütene uygulanması halinde büyük ölçüde sekiz karbon atomuna sahip olefinler (daha doğru bir ifadeyle: dibüten), buna ek olarak on iki karbon atomuna sahip olefinler (C₁₂ olefinler, "tribüten") ve daha düşük bir oranda on iki üzerinde karbon atomuna sahip olefinler (C₁₂+ olefinler, "tetrabüten" olarak adlandırılır) meydana gelir.

30

35

N-büten oligomerizasyonu yolu ile dibüten üretimine yönelik endüstride uygulanan bir yöntem OCTOL® prosesidir. Bunun ayrıntılı tarifi patent dışı literatürde örneğin aşağıdaki eserlerde bulunur:

- 5 B. Scholz: The HÜLS OCTOL Process: Heterogeneously catalyzed dimerization of n-butenes and other olefins. DGMK-Tagung in Karlsruhe, veröffentlicht in Erdöl, Erdgas, Kohle, April 1989, Seiten 21 und 22.

R.H. Friedlander, D.J. Ward, F. Obenaus, F. Nierlich, J. Neumeister: Make plasticizer olefins via n-butene dimerization. Hydrocarbon Processing, February 1986, Seiten 31
10 bis 33.

F. Nierlich: Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing, February 1992, Seiten 45 bis 46.

Patent literatürü dahilinde örneğin DE102008007081A1 OCTOL® prosesine dayanan
15 bir oligomerizasyon tarif eder. EP1029839A1, OCTOL® prosesinde oluşan C₈ olefinlerin fraksiyonlanması ile ilgilidir.

Tamamen heterojen bir şekilde katalizlenen OCTOL® prosesi, yumuşatıcı üretimi için son derece uygun, düşük bir dallanmışlık derecesine sahip bir dibüten sağlar.
20 Heterojen bir şekilde katalizlenme, katalizörün katı madde halinde sıvı veya gaz halindeki reaksiyon karışımı içinde bulunması anlamına gelir. Böylece katalizör akışkan reaktantlar tarafından yıkanır ve reaktörün içinde kalır. OCTOL® prosesi ham madde olarak C₄ olefinlerin işlenmesine yönelik optimize edildiğinden dolayı ham madde olarak bütünlerin mevcut olmasına bağlıdır. Başka ham madde kaynakları ilave gider
25 olmadan işlenemez. C₆ olefinler, C₄ olefinlerin oligomerizasyonu yolu ile elde edilemediğinden dolayı OCTOL® prosesi ile heksen üretimi mümkün değildir. Yalnızca dibüten, tribüten ve tetrabüten oluşur. Bu bağlamda OCTOL® prosesi esnek değildir.

Hedef ürünler bakımından daha fazla esneklik kooligomerizasyon yolu ile sağlanabilir.
30 Kooligomerizasyon, birden fazla substratın aynı anda tek bir reaksiyon kabı içinde oligomerizasyonu anlamına gelir. Örneğin EP2582648B1 bütün ve oktenin dodeken (C₁₂ olefin) elde edilen kooligomerizasyonunu tarif eder. Her oligomerizasyonda olduğu gibi kooligomerizasyonda hangi olefinin hangisiyle reaksiyona girdiği kesin olarak bilinmez: Buna göre EP2582648B1 örneğinde bir dodeken hem üç bütenden hem de
35 bir bütün ve bir oktenden meydana gelebilir. Kimyasal açıdan her oligomerizasyon bir

- kooligomerizasyon olarak görülebilir. Buna karşın teknik açıdan ancak karbon sayısı birbirinden farklı en az iki olefinin ortak bir reaktörün içine konması halinde kooligomerizasyon söz konusudur. Yani terim seçiminde gerçekten hangi reaksiyonun gerçekleştiği değil, kontrol edilebilen ham madde beslemesi önemlidir.
- 5 EP2582648B1'de tarif edilen proses dahi hedef ürünlerinin C8 ve C12 olması bakımından ham madde olarak sadece C4 kullanan bir oligomerizasyondan daha esnektir. Ancak aynı şekilde heksen üretimi mümkün değildir. Bu ancak eten ve/veya propen oligomerizasyonu yolu ile yapılabilir.
- 10 WO2005/123884, etilenlerin tetramerizasyonu ve trimerizasyonu yolu ile 1-okten ve 1-heksen kombine üretimini açıklar. Bunun için ortak bir reaksiyon kabında birincisi tetramerizasyona yönelik ve ikincisi trimerizasyona yönelik olmak üzere iki farklı homojen katalizör öngörülür. Kullanılan homojen katalizörler reaksiyon karışımında
- 15 Reaksiyon karışımı bir polietilen sentezinde komonomer olarak kullanıldığında ikinci durum sorun olmaz. Polietilen üretiminde sadece polimerin içinde kalan ve böylece kaybolan homojen katalizörler kullanılır. Ancak üretilen 1-heksen ve 1-oktenin ayrı olarak ayrıştırılması istendiğinde önce çözölen homojen katalizörlerin masraflı bir şekilde ayrıştırılması gerekir. Yani bu yöntem 1-okten ve 1-heksen üretimi için pek
- 20 uygun değildir, teknik olarak sadece polietilen sentezi ile birlikte bir anlam ifade eder.
- Ayrıca bu yöntem yumuşatıcı ham maddesi olarak kullanıma yönelik C₈ olefinler üretmek için de uygun görünmemektedir: Kombine tetra- ve trimerizasyonda ağırlıkça %52'ye varan oranlarda C₈ olefinler de ortaya çıkar, ancak bunların dallanmışlık
- 25 derecesi kesin olarak bilinmez. Yöntem ayrıca esasen yumuşatıcı üretimine pek de uygun olmayan bir C₈ olefin olan 1-okten komonomeri üretimine yönelik optimize edilmiştir. Bu nedenle C₈ alkenlerin yumuşatıcı üretimine yönelik ham madde olmalarını sağlayacak bir izoindexe ulaşmaları da görölmemektedir. Bunun yanında homojen bir şekilde çözölen katalizörün bu kullanımda mutlaka ayrıştırılması gerekir, çünkü
- 30 ardından gerçekleşen hidroformilleme de yine homojen katalize edilir ve içeri sürüklenen yabancı katalizör bozukluklarına hassas tepki verir.

Bu durum, WO2005/123633'te açıklanan, sikloheksan eşliğinde gerçekleştirilen, etilen oligomerizasyonuna yönelik yöntem için de geçerlidir. Burada sikloheksan çözöcü

madde görevi görür ve kullanılan homojen katalizörün veya bunun aktivatörünün deaktivasyonunu azaltması amaçlanır.

Benzer bir durum, etenin n-heptan içinde oligomerizasyonu ile ilgili olan
5 US2013/0066128 A1 için de geçerlidir.

Katalizör ayrıştırma sorunu, katalizörün katı madde olarak mevcut olduğu ve reaktör içinde kaldığı heterojen olarak katalizlenen proseslerde ortaya çıkmaz. Katı bir Si/Al/Ni sisteminde etilen oligomerizasyonu US8637722B2'de tarif edilmektedir. Ancak bu
10 proses gaz safhasında gerçekleşir, bu da reaktörlerin alan kullanımında dezavantajlıdır. Buna ek olarak bütünler ve oktenlere yaygın olarak uygulanan daha sonraki işlemlerin proses adımları sıvı safhasında gerçekleşir ve bu nedenle bu gaz safhası prosesi başka önlemler alınmadan mevcut teknolojiye uyumlu değildir. Gaz safhasında elde edilen bütünlerin ve oktenlerin ihtiyaç duyduğu sıvılaştırma ilave enerji
15 gerektirir.

WO2010/117539A1'te bir FCC gazı içinde seyreltilen etilenin bir zeolit Ni katalizörü ile oligomerizasyonuna yönelik gösterilen gaz safhası prosesi de başka önlemler alınmadan C₄/C₈ değerlendirmeye yönelik yaygın kullanılan bir üretim hattına
20 katılamaz.

Aynı durum, nikel içerikli bir zeolit ile etenin US4717782'de tarif edilen heterojen gaz safhası oligomerizasyonu için de geçerlidir. Başlangıç karışımı C₄ parafinler ve inert gazlar içerebilir. US8637722'de etenin gaz safhasında heterojen Ni/Al bir katalizör ile
25 Al₂O₃/SiO₂ taşıyıcı üzerinde oligomerizasyonu tarif edilmektedir. Nitrojen, argon veya helyum gibi inert gazlar mevcut olabilir.

Heterojen ve homojen C₂ oligomerizasyonu US2013/0158321A1'de gösterilmektedir. Burada eten önce homojen bir şekilde dimerize edilerek bütünler haline getirilir ve
30 ardından bunlar heterojen kataliz yolu ile katı bir nikel kontağı ile reakte edilerek oktenler haline getirilir. Her iki reaksiyon kademesi de heksan eşliğinde sıvı safhada gerçekleşir. Birinci kademenin reaksiyon artığı baz ile nötrleştirilmeli ve distilasyon ile homojen katalizörden (triethylalüminyum) arındırılmalıdır. Endüstriyel uygulamada bu çok masraflıdır.

35

US2581228, inert bir çözücü madde eşliğinde etenin heterojen katalizlenen oligomerizasyonunu tarif eder. Bu çözücü madde, tercihen daha yüksek sıcaklıkta kaynayan bir alken veya sikloalken olmak üzere daha yüksek sıcaklıkta kaynayan, inert bir malzeme olmalıdır. Katalizör olarak silis jeli bazlı bir nikel/alüminyum sistemi kullanılır. Reaksiyon karışımı, jel biçimli katalizörün geri kazanılabileceği bir çamurdur. Bunun için uygun enstrümanlar sağlanmalıdır.

Bu önceki tekniğin ışığında mevcut buluşun amacı, etenden en azından bütün ve okten kombine üretimine yönelik, masraflı bir şekilde katalizör ayrıştırılmadan işletilebilen ve yine de sonraki homojen katalizlenen prosesleri kontamine etmeyen, tamamen heterojen olarak katalizlenen bir yöntem belirtmektir. Elde edilen ürünlerin mümkün olduğunca lineer olması amaçlanır. Ayrıca prosesin bütün ve okten değerlendirmeye yönelik yaygın kullanılan teknolojilere uyumlu olması için mümkün olduğunca sıvı safhada gerçekleştirilebilmesi amaçlanır. Bu, karmaşık bir üretim kompleksi içerisinde maliyetli yeni gelişmelerden tasarruf sağlar. Ayrıca prosesin bütün ve okten olan iki hedef ürünün yanında üçüncü hedef ürün olarak heksen üretebilmesi de amaçlanır. Bu olefinlere olan talep dalgalanma gösterebilir. Prosesin buna uygun şekilde değişen piyasa ihtiyaçlarına karşılık verebilmesi amaçlanır. Bu, buluşun önemli amaçlarından biridir.

20

Bu amaçlara aşağıdaki adımlara sahip bir yöntem ile ulaşılır:

- a) Kaynama noktası veya kaynama aralığı bütünlerin kaynama noktaları altında olan inert bir çözücü madde sağlama;
- b) En azından inert çözücü maddeyi ve bunun içinde çözünen eteni içeren birinci başlangıç karışımı sağlama;
- c) Birinci başlangıç karışımını birinci senteze nakletme;
- d) Birinci sentezde birinci başlangıç karışımının içerdiği eteni en azından bir kısmının birinci heterojen katalizör eşliğinde ve inert çözücü madde eşliğinde oligomerize ederek en azından inert çözücü maddeyi, bütün, hekseni ve okteni kapsayan birinci reaksiyon karışımı elde etme;
- e) Birinci reaksiyon karışımını ve/veya bunu baz alan bir madde akımını işleyerek inert çözücü maddeyi içeren bir düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonu, en azından bütünleri içeren bir C₄ fraksiyonu, heksenleri içeren bir C₆ fraksiyonu, oktenleri içeren bir C₈ fraksiyonu ve sekizden fazla karbon atomu bulunan hidrokarbonlar içeren bir C₈₊ fraksiyonu haline getirme;

- f) Düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonunun en azından bir kısmını birinci başlangıç karışımının hazırlanmasında kullanma;
- g) C₆ fraksiyonunun en azından bir kısmını kullanarak en azından heksen ve heksen içinde çözünen eten içeren ikinci başlangıç karışımını sağlama;
- 5 h) ikinci başlangıç karışımını ikinci senteze nakletme, burada ikinci sentez birinci sentezden mekansal olarak ayrıdır;
- i) İkinci sentezde ikinci başlangıç karışımının içerdiği etenin en azından bir kısmını ikinci başlangıç karışımının içerdiği heksenin en azından bir kısmı ile ikinci heterojen katalizör eşliğinde reakte ederek en azından okten içeren ikinci reaksiyon karışımı elde
- 10 etme;
- k) İkinci reaksiyon karışımını birinci reaksiyon karışımı veya bunu baz alan madde akımı ile birlikte işleme.

Buluşun konusu böyle bir yöntemdir.

15

Mevcut yöntemin temel konsepti, inert bir çözücü madde içinde heterojen bir katalizör ile etilen oligomerizasyonu yolu ile aynı anda bütün, heksen ve okten üretmektir. Heterojen katalizör kullanımının öncelikli avantajı, homojen katalizlenen bir procestekine göre reaksiyon karışımından ayırmanın daha kolay olmasıdır. En basit

20 durumda akışkan reaksiyon karışımı reaktörden çıkarılırken reaktörde kalan heterojen katalizör olarak bir katı kullanılır. Bu durumda pratik olarak ayrıca katalizörün ayrıştırılması gerekmez.

Buluşun önemli bir açısı, reaksiyonun inert bir çözücü madde eşliğinde gerçekleştirilmesidir. Daha doğrusu, etilen çözücü madde içinde çözülür, reaksiyon çözücü madde içinde gerçekleşir ve elde edilen reaksiyon karışımı çözücü madde

25 yardımı ile reaktörden dışarı taşınır. Çözücü madde reaktantların reaktöre ve ürünlerin yeniden reaktörün dışına taşınmasına yarayan ortam görevi görür. Bu da endüstriyel ölçekte reaktant ve ürünlerin taşınmasını kolaylaştırır ve öncelikle katalizörün en basit

30 halde bir sıvının (reaksiyon karışımı) bir katıdan (katalizör) ayrıştırılması şeklinde ayrıştırılmasına imkan sağlar. Oligomerizasyonun inert bir çözücü madde içerisinde gerçekleştirilmesinin bir diğer avantajı, oligomerizasyon sırasında ortaya çıkan reaksiyon ısısının reaktörün dışına taşınabilmesidir. Böylece daha kolay bir şekilde reaksiyon kontrol edilebilir ve ürün oluşumu etkilenebilir, çünkü farklı oligomerler farklı

hızlarda ve farklı sıcaklıklarda oluşur. Yani çözücü madde üzerinden sadece kalma süresi değil, aynı zamanda birinci sentezin sıcaklığı da kontrol edilir.

Doğru çözücü maddenin seçimi rastgele değildir; tam tersine iki önemli koşulu sağlaması gerekir: Bir yandan birinci sentezde, yani eten oligomerizasyonunda inert davranış göstermelidir. Bu da birinci reaksiyonda tüketilmemesi ve ürünlerin ve reaksiyon ısısının taşınmasına yarayan ortam olarak mevcut kalmaya devam etmesi gerektiği anlamına gelir. İnert çözücü maddenin ikinci önemli özelliği, ilk sentezde oluşturulan bütünler orana kaynama noktasıdır: Buluşa göre kullanılan çözücü madde mutlaka bütünlerin kaynama noktasından daha düşük bir kaynama noktasına sahip olmalıdır, çünkü ancak o zaman çözücü madde tüketilmeyen etenle birlikte distile edilerek tepeden reaksiyon karışımından çıkarılabilir ve birinci başlangıç karışımının hazırlanması için yeniden kullanılabilir (geri kazanılabilir). Çözücü madde ve bütünlerin kaynama noktaları arasındaki fark ne kadar büyükse, çözücü maddenin ayrıştırılması o kadar kolay ve enerji tasarruflu olur, çünkü ayrıştırma için buharlaştırılması gereklidir. Çözücü maddenin kaynama noktasının tam olarak nerede olacağı, birinci sentezde hangi bütünlerin oluşturulduğuna bağlıdır. Çözücü maddenin kaynama noktası, sistem içinde en düşük kaynama noktasına sahip bütünün kaynama noktasının altında olmalıdır. İzobüteninkinden (-6.9°C) düşük bir kaynama noktası yeterli olmalıdır, ancak oligomerizasyonda izobüten oluşturulmaması halinde 1-büteninkinden (-6.3°C) düşük bir kaynama noktası yeter. Normalde eten oligomerizasyonu sırasında izobüten oluşturulmadığı için -6.3°C altında bir kaynama noktası yeterli olur. Kaynama noktaları aynı basınç koşullarında karşılaştırılır. Şimdi belirtilen sıcaklıklar normal basınçtır (1013 hPa). İnert çözücü maddenin tek bir kaynama noktası yerine örneğin çözücü maddenin saf madde değil de bileşenleri farklı kaynama noktalarına sahip bir karışım olması nedeniyle bir kaynama aralığı olması halinde çözücü madde kaynama aralığının üst sınırı mevcut bütünlerin en düşük kaynama noktasından düşük olmalıdır. İnert çözücü maddenin buluşa göre bütünlerden daha düşük bir kaynama noktasına sahip olması gerekmesinin nedeni, bu şekilde inert çözücü maddenin erkenden işleme hattından ayrılması ve geri döndürülebilmesi ve böylece akış yönünde bulunan işleme kademeleri üzerinde hidrolik olarak yük oluşturmamasıdır.

Çözücü maddenin erkenden ayrılabilmesi aynı zamanda buluşa göre eten oligomerizasyonu yanında yine inert çözücü madde ile uygulanmayan ikinci bir sentez öngörülmesi nedeni ile önemlidir.

Buluşun diğer bir önemli açısı, birinci reaksiyonda (eten oligomerizasyonu) oluşturulan heksenlerin ikinci reaksiyonda daha fazla etilenle reakte edilerek oktenlere dönüştürülmesidir. Bunun nedeni, birinci sentezde C_4 , C_6 ve C_8 oligomerlerin azalan seçicilikle, yani en fazla bütünler, sonra heksenler ve daha sonra oktenler olarak oluşturulmasıdır. Toplam okten kazancının daha yüksek olmasını sağlamak için heksenler, etenler ile ayrı bir ikinci sentezde yeniden reakte edilerek oktenlere dönüştürülür. Burada heksen, eten için çözücü madde görevi görür. Ancak ikinci reaksiyonda inert davranış göstermez, bunun yerine mümkün olduğunca tamamen olacak şekilde kasten reakte edilir. Bununla beraber heksen ikinci reaksiyonda inert çözücü maddenin birinci reaksiyondaki görevini üstlenir, yani etenin reaktöre taşınmasını sağlar. Reaksiyon ürününün ve reaksiyon ısısının tekrar ikinci reaktörden dışarı taşınması ise ikinci akışkan reaksiyon karışımı ile gerçekleşir. Burada yeniden katalizörü ayrıştırmanın kolay olması avantajı sağlanır.

Proses ile daha fazla heksen mi, yoksa daha fazla okten üretimi eğilimi mi olmasının amaçlanmasına bağlı olarak birinci sentezde oluşturulan heksenler ya tamamen veya sadece C_6 fraksiyonunun bir kısmı ikinci senteze götürülür. Geriye kalan heksenler, bütün ve oktenin yanında üçüncü hedef ürün olarak çıkarılabilir. Ancak hedef ürün olarak sadece bütün ve okten çıkarmak ve birinci sentezde oluşturulan heksenlerin tamamını ikinci sentezde cebren reakte ederek oktene dönüştürmek ve böylece heksenlerin prosesi hiç terk etmemesini sağlamak da mümkündür. Prosesin tamamı boyunca heksen dengesi isteğe göre nötr veya pozitif olabilir. Bu da sadece her iki reaksiyonun birbirinden mekansal olarak ayrı gerçekleştirilmesi ve birinci reaksiyonda inert çözücü madde veya ikinci reaksiyonda inert olmayan çözücü madde olarak heksen kullanılması sayesinde her iki ayrı reaksiyondaki dönüşümlerin ve seçiciliklerin birbirine göre uyarlanabilmesi nedeniyle mümkündür.

Buluşun bir diğer önemli açısı, her iki sentezin reaksiyon artıklarının birlikte işlenmesidir. Yani her iki reaksiyon karışımı ile doldurulan sadece bir dizi distilasyon kolonu ön görülür ve böylece kolon dizisi tarafından ayrıştırılan fraksiyonların içerdiği olefinler her iki reaksiyondan geliyor olabilir. Bu sayede çift reaksiyon sürecinin ilave gideri, distilasyon ilave gideri anlamına gelmez.

Somut olarak buluşa göre proses, birinci distilasyon kolonu yardımı ile düşük sıcaklıkta

kaynayan fraksiyonu tepeden birinci reaksiyon karışımından veya birinci reaksiyon karışımı bazlı madde akımından ayrıştırılarak kendisinden de C₄ fraksiyonu, C₆ fraksiyonu, C₈ fraksiyonu ve C₈₊ fraksiyonu ayrıştırılan, büyük ölçüde çözücü madde içermeyen bir taban artığı ürünü elde edilecek şekilde yürütülür. "Çözücü madde içermeme" özelliği, birinci sentezde kullanılan inert çözücü madde ile ilişkilidir (birinci distilasyonun taban artığı ürünü buluşa göre tamamen bir çözücü madde, yani heksen içerir, bu da ikinci sentez için çözücü madde olarak kullanılır, ancak inert değil, reaktiftir). İnert çözücü maddenin kaynama noktasının üretilen bütünlerinkinden büyük ölçüde farklı olması şartıyla taban artığı ürünü hiç inert çözücü madde içermeyecek şekilde inert çözücü maddelerin tamamen ayrıştırılması kabul edilebilir. Ancak çözücü maddenin kaynama noktasının bütünlerinkine çok yakın olması halinde çözücü maddenin tamamen ayrıştırılması büyük bir (enerji) maliyeti anlamına gelir. Bu gibi durumlarda birinci distilasyonun taban artığında düşük miktarlarda inert çözücü madde bırakılması kabul edilebilir. Bu durumda bu da buluşa göre "büyük ölçüde çözücü madde içermez" olarak kabul edilir. Büyük ölçüde çözücü madde içermeyen taban artığı ürünü tercihen ağırlıkça %10'dan az, daha iyisi ağırlıkça %1'den daha az ve en iyisi ağırlıkça %0,2'den az inert çözücü madde içerir.

Birinci sentezin ardından ayrıştırılan ve önünden geri gönderilen düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonu, buluşun bazı varyantlarında inert çözücü maddenin yanında birinci sentezde ve/veya ikinci sentezde reakte edilmeyen eten içerir. Fiziksel olarak bu, çözücü maddenin kaynama noktasının eten ve bütün arasında olması halinde mümkündür. Bu noktada eten, birinci sentezde tamamen reakte edilmediğinde (kalma süresi çok kısa olduğu için) veya ikinci sentezde tamamen reakte edilmediğinde (eten fazlalığı) ve birinci distilasyon kolonu öncesinde ikinci reaksiyon artığı birinci reaksiyon karışımı ile karıştırıldığında mevcuttur. Birinci ve/veya ikinci sentezde etenin tamamen reakte edilmemesi durumu özellikle de prosesin değişen bir talebe karşılık verildikten sonra yürütülmesi halinde ortaya çıkabilir. Etilen, inert çözücü madde kaynama noktasının doğru olması koşuluyla düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonu üzerinden otomatik olarak geri döndürüldüğü için proseste enstrüman bazlı değişiklikler yapılması gerekmez; birinci başlangıç karışımı hazırlanırken taze eten girişinin azaltılması yeterli olur.

İnert çözücü maddenin kaynama noktasının nerede olduğunun önemine birkaç kez değinilmiştir. İnert çözücü maddenin burada talep edilen tüm özelliklerine sahip saf

maddeye örnek propan ve izobütandır. Bu C_3 veya C_4^- alkanların kaynama noktası eten ve bütün arasında olduğu için tepeden ayırtırmaya uygundur. Reaksiyon koşulları altında gaz halinde olduğu için metan ve etan ise kullanılamaz. Alkanlar oligomerizasyonda eten ve diğer olefinlere kıyasla inert davranış gösterir. Saf maddeler yerine bir propan ve izobütan karışımı da kullanılabilir, bu daha sonra tek bir kaynama noktası yerine bir kaynama aralığı olmasına yol açar. Ancak bu iki alkan tüm karışım oranlarında uygun kaynama noktası ile inert bir çözücü madde olmasına yol açar.

Birinci sentezdeki reaksiyon koşulları aşağıdaki seçilmelidir:

10 Sıcaklık: 20°C ila 150°C ; basınç: $1 \cdot 10^5$ Pa ila $50 \cdot 10^5$ Pa; Alan/zaman yükü: 3 ila 50 saat⁻¹. Birinci başlangıç karışımında etenin çözücü maddeye molar oranı 0,1 ve 0,5 arasında bir değere ayarlanmalıdır, burada birinci başlangıç karışımındaki eten oranı ve birinci sentezin reaksiyon koşulları çözücü madde sıvı safhada mevcut olacak şekilde seçilir. Çözücü madde birinci reaksiyonda sıvı olacak şekilde reaksiyon
15 koşullarının belirtilen aralıklarda seçilmesi, katalizörün kolay bir şekilde ayrıştırılmasına, reaksiyon ısısının verimli bir şekilde dışarı taşınmasına ve genel olarak proses yoğunluğunun yüksek olmasına yol açar.

Reaksiyon koşulları ve birinci başlangıç karışımındaki eten oranı, eten tamamen sıvı çözücü madde içinde çözünecek veya etenin sadece bir kısmı sıvı çözücü madde içinde çözünecek ve bir kısmı gaz safhasında mevcut olacak şekilde belirtilen aralıklarda seçilebilir. Etenin tamamen sıvı inert çözücü madde içinde çözünmesi halinde birinci sentez (oligomerizasyon) tamamen sıvı safhada gerçekleşir. Proses yoğunluğu yararına bunun böyle olmasına çalışılmalıdır.

25

Bunun yerine çözünmeyen eten sıvı başlangıç veya reaksiyon karışımı içinde gaz kabarcıkları oluşturabilir. Bu durumda birinci sentez kaynama safhasında gerçekleştirilir. Bunun avantajı, reaksiyonun başlangıcında çok büyük oranda eten tüketilerek küçük gaz kabarcıkları şeklinde çözünmemiş halde mevcut bulunan etenin
30 bir sonraki reaksiyon adımında yine çözücü madde içinde çözünerek bunu yeniden zenginleştirmesidir. Ayrıca eten varlığının bunun sonucunda fiilen daha uzun sürmesinin alkenlerin C_{4+} 'ya karşı C_4^- seçicilikleri ve doğrusallıkları üzerinde olumlu etkisi vardır: dallanmalar aktif katalizör merkezine desorpsiyon ve yeniden adsorpsiyon yolu ile oluştuğundan ve eten yeniden adsorpsiyon sırasında başarılı bir şekilde
35 bağlanma yerleri için rekabet ettiğinden dolayı zincirler daha kısa olur ve alternatif

mekanizma (desorpsiyon/adsorpsiyon yerine artan zincir uzaması) tercih edilir. Bunların hepsi bir arada kaynama safhasında daha fazla 1- ve 2-alkenlerin oluşturulduğu anlamına gelir.

- 5 Proses yoğunluğu açısından ikinci sentezde (etenin heksen ile reakte ederek oktene dönüştürme) reaksiyon koşulları, ikinci başlangıç karışımındaki eten oranı ağırlıkça %0,1 ve ağırlıkça %30 arasında olacak ve ikinci sentez 20°C ve 150 °C arasında bir sıcaklıkta ve $1 \cdot 10^5$ Pa ve $50 \cdot 10^5$ Pa arasında bir basınçta gerçekleşecek şekilde seçilmelidir, burada ikinci başlangıç karışımındaki eten oranı ve ikinci sentezin
- 10 reaksiyon koşulları heksen sıvı safhada olacak ve eten içinde tamamen çözünecek şekilde seçilir. İkinci reaksiyonda kaynama safhası istenmez, çünkü bu daha fazla C₄ oluşmasına neden olur. Etenin mümkün olduğunca tamamen çözünmesi için ikinci başlangıç karışımındaki eten oranı mümkün olduğunca küçük seçilmelidir. İkinci başlangıç karışımı tercihen heksenden daha az etene sahiptir, ikinci başlangıç
- 15 karışımındaki eten oranı ağırlıkça %30, daha iyisi ağırlıkça %20 altında olmalıdır.

- Proses en iyi şekilde ikinci sentezde gerekli heksenin tamamen birinci sentezde oluşturulacağı şekilde yürütülür. Yani birinci reaksiyon karışımı sadece en azından C₆ fraksiyonunun bir kısmı kullanılarak ve eten eklenerek hazırlanır. Bu da dışarıdan
- 20 heksen beslemesi yapılmasına gerek olmadığı anlamına gelir. Bu durumda prosesin tamamı boyunca heksen dengesi negatif olmaz. Negatif olmaması, nötr veya pozitif anlamına gelir.

- Heksen dengesinin nötr olması halinde ikinci reaksiyon karışımı sadece C₆ fraksiyonunun tamamı kullanılarak ve eten eklenerek hazırlanır. Bu da birinci sentezde oluşturulan heksenin tamamının ikinci sentezde oktene dönüştürülerek yeniden tüketildiği anlamına gelir. Yani prosesin tamamındaki dengede hiç heksen üretilmez ve böylece bütün ve okten çıkarılan tek hedef ürünler olur.

- 30 Heksen dengesinin pozitif olması halinde ikinci reaksiyon karışımı sadece C₆ fraksiyonunun birinci kısmı kullanılarak ve eten eklenerek hazırlanır, C₆ fraksiyonunun ikinci kısmı çıkarılır. Bu durumda bütün ve okten yanında üçüncü hedef ürün heksen olur. Ancak bunun için birinci sentezde ikinci sentezdeki tüketimden fazla heksen üretilmesi şarttır. Böylece heksen üretimi lehine okten üretimi azalır.

Heksen veya okten talebi karşılıklı olarak değişiyorsa proses nötr ve pozitif bir heksen dengesi arasında değiştirilerek de yürütülebilir. Sistemde enstrüman bazlı hiçbir değişiklik yapılması gerekmez, birinci ve ikinci sentezde kullanılan katalizörlerin farklı seçicilikleri olmasının sağlanması için sadece reaksiyon koşulları değiştirilmelidir.

5

Buna hakim olan heterojen bir katalizör, en az iki bileşen içerir, burada birinci bileşen Ni, Cr, Fe, Ti'den seçilen ve metalik ve/veya oksidik ve/veya hidridik biçimde bulunan en az bir eleman kapsar ve burada ikinci bileşen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 'den seçilen en az bir metal oksit kapsar. Bu gibi bir katalizör örneği US2581228'den bilinmektedir.

10

Burada karakteristik özellikleri belirtilen katalizörün özel bir avantajı, her iki reaksiyonu da katalizlediği için hem birinci sentezde hem de ikinci sentezde kullanılabilmesidir. İlgili reaksiyondaki seçiciliği, reaksiyon koşulları değiştirilerek etkilenebilir ve böylece kendisiyle ihtiyaca göre daha fazla bütün, daha fazla heksen veya daha fazla okten üretilir. İnert çözücü maddeler içinde oligomerizasyonda ise her zaman C_6^- oligomerlere ve C_8^- üzeri oligomerlere ve daha yüksek oligomerlere (C_{8+}) göre daha fazla C_4^- oligomerler oluşturur. Çözücü madde olarak heksen içinde ise oran daha fazla C_8 ve daha az C_6 oluşacak şekilde değişerek heksenden daha fazla okten oluşturulmasını sağlar. Şaşırtıcı bir şekilde bu katalizör C_2 ve C_6 'nın reakte edilerek C_8 'e dönüştürülmesini de hızlandırır ve bu nedenle ikinci sentezde de kullanılabilir. Bu US2581228'den türetilmez. Yani her iki reaksiyonda da aynı katalizör kullanılabilir. Ancak ilgili reaksiyona göre optimize edilen iki farklı katalizör kullanmak da mümkündür.

25

Ekli şekiller yardımı ile buluşa göre bir prosesin birkaç örneğinin daha ayrıntılı bir şekilde açıklanması amaçlanmaktadır. Gösterilenler:

Şekil 1: Temel proses akış şeması

Şekil 2: Şekil 1 gibi, ilave olarak izomerizasyonlu

Şekil 3: Şekil 1 gibi, ilave olarak oksidatif dehidrojenasyonlu

30

Şekil 4: Şekil 1 gibi, ilave olarak ardına OCTOL® prosesi ekli

Tüm şekiller şematik niteliktedir ve sadece buluşa göre yöntemin gerçekleştirilmesine yönelik uygun bir sistemin önemli bileşenlerini göstermektedir.

35

Şekil 1, temel prensibi göstermektedir. Mekansal olarak birbirinden ayrı reaktörlerde

gerçekleştirilen, paralel olarak işletilen iki sentez (1, 2) ön görür. Birinci sentez (1) bir eten oligomerizasyonudur. Özellikle bütün üretimine yarar, ancak bunun yanında heksen ve okten de üretir. İkinci sentez (2) eten ve heksenden okten üretimine yarar.

- 5 Her iki sentez (1, 2) için gerekli eten (C₂) burada gösterilmeyen bir veya daha fazla kaynaktan gelir. Sıvı veya gaz halinde içeri akan etenin (C₂) saflığı %99,9'dan fazladır. Eşlik eden maddeler olarak 10 ppm altında oksijen, 5 ppm altında karbonmonoksit, 10 ppm altında karbondioksit ve 1000 ppm altında diğer hidrokarbonlar ortaya çıkabilir. Saflığın daha yüksek olması gerekli değildir, çünkü en sık görülen kontaminasyonlar
- 10 reaksiyonun kendisine zarar vermeyen ve sadece yüksek oranlarda kaynama ve basınç aralıklarını hafif olarak değiştiren etan veya metan gibi inert alkanlardır.

- Her senteze (1, 2) birer karıştırıcı (3, 4) takılır. Birinci karıştırıcı (3), birinci sentez (1) için birinci başlangıç karışımını (C₂, SOLV) hazırlamaya yarar. Birinci başlangıç
- 15 karışımı, inert bir çözücü madde (SOLV) ve bunun içinde tamamen çözünen etenden (C₂) meydana gelen sıvı bir karışımdır. İnert çözücü madde (SOLV) olarak propan veya izobütan veya bunların bir karışımı kullanılabilir. Çözücü madde (SOLV) inert davranış gösterdiğinden dolayı proseste tüketilmez. Bu nedenle sirkülasyona iletilir. Bundan dolayı birinci karıştırıcıda (3) birinci başlangıç karışımının (C₂, SOLV)
- 20 hazırlanmasına yönelik olarak ihtiyaç duyulan çözücü madde (SOLV), menşei açıklanacak olan, geri iletilmiş bir düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonundan [C₂, SOLV]* gelir.

- Birinci başlangıç karışımının bileşimi birinci karıştırıcıda (3), birinci sentezdeki
- 25 reaksiyon koşullarında sıvı olacak ve eten çözücü madde içinde tamamen çözünecek şekilde ayarlanır.

- Birinci sentezde (1) eten birinci heterojen katalizör eşliğinde ve inert çözücü madde (SOLV) eşliğinde oligomerize edilir. Burada etenin dimerleri olarak bütünler (C₄),
- 30 trimerleri olarak heksenler (C₆), tetramerleri olarak oktenler (C₈) ve daha yüksek olefinler (C₈+) oluşur. Birinci sentezin seçiciliği oligomerlerin zincir uzunluğuyla birlikte azalır, yani öncelikli olarak bütünler, ardından heksen ve daha az okten ile çok az miktarda daha yüksek olefinler (C₈+) oluşturulur. Etenin (C₂) bir kısmı reakte edilmez. Birinci reaksiyon artığı (C₂, SOLV, C₄, C₆, C₈, C₈+), genel olarak reakte edilmeyen
- 35 eten ve bunun oligomerleri olan bütün, heksen, okten ve daha yüksek olefinler içerir.

Çözücü madde (SOLV) reaksiyonda inert davranış gösterdiğinden dolayı birinci reaksiyon karışımında da mevcuttur.

Birinci reaksiyon karışımı(C2, SOLV, C4, C6, C8, C8+, SOLV), dört kolondan (5, 6, 7, 8) meydana gelen bir dizi yardımıyla distilasyon ile işlenir. Birinci distilasyon kolonu (5) önceden belirtilen düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonunu [C2, SOLV]* tepeden ayırır. Düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonu, reakte edilmeyen eteni (C2) ve çözücü maddeyi (SOLV) içerir. Çözücü madde kaynama noktası nedeniyle bütünlerin (C4) altında kaynadığından dolayı oligomerler (C4, C6, C8 ve C8+) birinci distilasyon kolonunun (5) taban artığında kalır. Birinci distilasyon kolonunun (5) taban artığı, inert çözücü madde (SOLV) içermez. Yani sonraki proses adımları çözücü madde ile kontamine olmaz. Bunun yerine birinci distilasyon kolonunda çözücü madde tamamen yeniden kazanılır ve birinci karıştırıcıya (3) geri iletilir. Burada birinci başlangıç karışımının (C2, SOLV) hazırlanmasında yeniden değerlendirilir. Birinci sentezde ulaşılmaya çalışılan yüksek dönüşüm oranında düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonunun neredeyse hiç eten içermemesi amaçlanır.

İkinci distilasyon kolonu (6) birinci reaksiyon karışımından gelen bütünleri (C4) bir C₄ fraksiyonu olarak tepeden ayırır. C₄ fraksiyonu büyük ölçüde 1-büten (1B) ve cis/trans-2-büten (2B) içerir. Bütünler prosesin birinci hedef ürünüdür. 1-bütene yönelik özel ilgi olması halinde C₄ fraksiyonu işlenmeye devam edebilir. Bu durum Şekil 2 ila 4 yardımı ile tarif edilmektedir.

Dörtten fazla karbon atomu içeren olefinler (C₄+) ikinci distilasyon kolonunun (6) taban artığından üçüncü distilasyon kolonuna (7) iletilir. Burada heksenleri (C₆) içeren bir C₆ fraksiyonu tepeden ayrılır. Okten (C₈) ve daha yüksek olefinler (C₈+) üçüncü distilasyon kolonunun (7) taban artığında kalır.

Ayrı hedef ürün olarak heksen talebine bağlı olarak heksen üçüncü distilasyon kolonunun tepesinden elde edilen C₆ fraksiyonu bir ayırıcıda (9) prosesten çıkarılan bir kısma ve ikinci karıştırıcıya (4) iletilen bir kısma ayrılır. Üçüncü hedef ürün olarak ayrıca heksen talep edilmiyorsa C₆ fraksiyonunun tamamı ikinci karıştırıcıya (4) iletilir. Şekillerde (2, 3 ve 4) böyle bir senaryo gösterilmektedir. Ancak C₆ fraksiyonunun tamamını çekerek prosesten çıkarmak mümkün değildir, çünkü bunun içindeki heksen

ikinci sentezde çözücü madde olarak gereklidir. Ayırıcıda (9) fraksiyon ayrılmaz, yani her iki kısımda aynı bileşime sahiptir ve önemli ölçüde heksenden (C6) meydana gelir.

İkinci karıştırıcıda (4) C6 fraksiyonundaki heksen (C6) içinde taze eten (C2) çözülerek ikinci bir başlangıç karışımı (C2, C6) oluşması sağlanır. İkinci başlangıç karışımının (C2, C6) bileşimi ikinci karıştırıcıda (4), ikinci sentezdeki (2) reaksiyon koşullarında heksen içinde sıvı olacak ve eten çözücü madde içinde tamamen çözünecek şekilde ayarlanır.

İkinci sentezde (2) heterojen olarak katalizlenen eten (C2) ve heksen (C6) reakte edilerek oktene (C8) dönüştürülür. Bunun yanında ikinci sentezde (2) yan reaksiyonlar da gerçekleşir, çünkü burada da bütenler (C4) ve daha yüksek olefinler (C8+) oluşturulur. Ayrıca ikinci sentezde etenin tetramerizasyonu yolu ile okten oluşması da düşünülebilir.

15

Ayrı satış ürünü olarak heksene ilgi duyulmaması halinde ikinci sentez (2), birinci sentezde (1) oluşturulan heksen miktarı ikinci sentezde (2) yeniden tüketilecek şekilde yürütülür. Böylece sistemde heksen oluşturulması önlenir. Heksenin harici olarak talep edilmesi ve bu nedenle ayırıcıdan (9) itibaren çıkarılması halinde ikinci senteze (2) daha az heksen sunularak oktenin de daha az oluşturulması sağlanır. Bu bağlamda prosesin tamamında C6 ve C8 kazancı arasında bir rekabet ortaya çıkar. Ancak buluşa göre yöntemde özel olan nötr ve pozitif heksen dengesi arasında değişken olarak yürütülebilmesi ve buna göre büten ve okten yanında hedef ürün olarak ilaveten heksen de sunabilmesidir.

25

İkinci sentezden çekilerek çıkarılan ikinci reaksiyon karışımı (C2, C4, C6, C8, C8+) birinci reaksiyon karışımıyla aynı olefinleri kapsar, ancak bileşimleri farklıdır. İkinci reaksiyon karışımı inert çözücü madde (SOLV) içermez. İkinci sentez (2) ağırlıklı olarak (bütenin yanında) okten oluşturularak ikinci reaksiyon karışımındaki C8 içeriğinin birinci reaksiyon karışımındakinden daha fazla olmasını sağlar. Birincinin ise C4 içeriği çok daha yüksektir.

30

Bileşimin benzer olmasından dolayı ikinci reaksiyon karışımı birinci reaksiyon karışımı ile birlikte işlenebilir. Bunun için birinci reaksiyon karışımı, üçüncü karıştırıcıda (10)

ikinci reaksiyon karışımı ile karıştırılarak birinci reaksiyon karışımı bazlı, kolon dizisi (5, 6, 7, 8) içine getirilen bir madde akımı oluşması sağlanır.

5 Kolon dizisinin (5, 6, 7, 8) dördüncü ve son distilasyon kolonunun (8) tepesinden ikinci hedef ürün olarak okten (C8) çekilerek çıkarılır, taban artığında kaçınılmaz yan ürün olarak ayrıca değerlendirilen daha yüksek olefinler (C8+) kalır.

Bir kez daha ikinci kolonun (6) tepesinde C₄ fraksiyonu olarak ortaya çıkan birinci hedef ürün olan bütene (C₄) dönelim.

10

Burada bulunan bütene (C₄) saf izomerli değil, daha çok 1-bütene ve cis-2-bütene ve trans-2-bütenden meydana gelen bir izomer karışımı (1B, 2B) şeklindedir. Yani ikinci distilasyon kolonunun (6) tepe ürünü lineer bir n-bütendir. Birinci sentezde oluşturulmamasından dolayı dallanmış izobütene içermemesi sevindiricidir. C₄ akımlarından n-bütene kazanımı sırasında gereken maliyetli bir izobütene ayırma işlemi böylece eten bazlı bu proste gerektirmez.

15

İkinci kolonun (6) tepesindeki bütene karışımı (C₄) 1-bütene yönünde işlenmeye devam edilerek prosesin ekonomik verimi artırılabilir. Bunun için

20

Şekiller (2, 3 ve 4) birer öneride bulunmaktadır.

Bu üç varyantın ortak özelliği, 1-bütene (1B) ve 2-bütene (2B) distilasyon ile ayrılmasına yönelik beşinci bir distilasyon kolonu (11) olmasıdır. 1-bütene (1B) kaynama noktası cis-2-bütene ve trans-2-bütene göre daha düşüktür ve bu nedenle yüksek saflıkla beşinci distilasyon kolonunun (1) tepesinden çekilerek çıkarılabilir. Beşinci distilasyon kolonunun (11) taban artığındaki 2-bütene (2B) kullanımına yönelik olarak üç olarak mevcuttur:

25

Şekil 2'ye göre birinci varyantta 2-bütene, 2-bütene reakte ederek kısmen 1-bütene dönüştüren bir izomerizasyona (12) tabi tutulur. İzomerizasyonun (12) ardından yeniden 1-bütene ve 2-bütene meydana gelen, C₄ fraksiyonu ile karıştırılan ve yeniden beşinci distilasyon kolonuna (11) beslenen bir izomer karışımı (1B, 2B) mevcut olur. Termodinamik nedenlerden ötürü 2-bütene izomerizasyonu asla tamamen olamaz. Bu sebeple beşinci distilasyon kolonunun (11) taban artığındaki 2-bütene (2B) sürekli çıkarılması gerekir.

35

Bunun yerine beşinci distilasyon kolonunun (11) taban artığındaki 2-büten (2B) oksidatif dehidrojenasyona (13) tabi tutulabilir. Bu durum Şekil 3'te gösterilmektedir. Oksidatif dehidrojenasyonda (13) 2-büten, prosesin dördüncü bir hedef ürüne olanak sağlamasıyla, reakte edilerek katma değeri 2-bütenden daha yüksek bir kimyasal olan 1,3-bütadiyene (BD) dönüştürülür. Oksidatif dehidrojenasyon 2-bütenin 1-büten yönünde izomerizasyonundan önce de gerçekleşebilir, çünkü 1-büten 2-bütene göre daha hızlı bir şekilde bütadiyene reaksiyon gösterir. Fakültatif izomerizasyon Şekil 3'te gösterilmemektedir.

10

Son olarak Şekil 4'e göre beşinci distilasyon kolonunun (11) taban artığındaki 2-büten (2B), en azından kısmen oligomerize edilerek okten haline getirildiği üçüncü bir senteze (14) beslenebilir. Bu durum tercihen dibüten yanında on iki ve daha fazla karbon atomuna sahip olefinler (C12, C12+) de oluşturan bir OCTOL® prosesinde gerçekleşir. Bu şekilde elde edilen üçüncü reaksiyon karışımı (C4, C8, C12, C12+) dördüncü karıştırıcıda (15) birinci distilasyon kolonunun (5) çözücü madde içermeyen taban artığı (C4, C6, C8 ve C8+) ile karıştırılır ve ikinci distilasyon kolonuna (6) beslenir. Yani üçüncü reaksiyon karışımı birinci ve ikinci reaksiyon karışımları ile birlikte işlenir. Üçüncü sentezde (14) oluşturulan daha yüksek olefinler (C12, C12+) dördüncü distilasyon kolonunun (8) taban artığına gelir ve buradan çıkarılır veya buradan itibaren işlenmeye devam eder.

20

Örnek 1: Etenin izobütan içinde oligomerizasyonu

Nikel ve silika-alumina bazlı heterojen katalizörü bir karışımdan (karşılaştırınız US 2581228) 15,5 g dıştan yağ ile temperlenen 1 m uzunluğunda ve 6 mm iç çapa sahip bir boru reaktöre doldurulmuştur. Ardından kütlece %14,5 oranında eten ve kütlece %85,5 oranında izobütandan meydana gelen bir karışım 98 g/saat toplam kütle akışı ile 70 °C sıcaklıkta (WHSV = 6,3) hareket ettirilmiştir. Basınç 30 barda sabit tutulmuştur. Yaklaşık 60 saat sonra dönüşümün artık değişmediği bir duruma ulaşılmıştır. Sonuçlar tablo 1'de özetlenmiştir. Daha fazla analiz etme amacıyla ürün fraksiyonu hidrojenize edici bir gaz kromatografa püskürtülmüştür. Hidrojenlenmiş C8 fraksiyonunun bileşimleri de yine tablo 1'de özetlenmiştir.

30

Örnek 2: Etenin n-heksen içinde ve bununla oligomerizasyonu

35

Örnek 1'e benzer şekilde aynı katalizörden 15,5 g dıştan yağ ile temperlenen 1 m uzunluğunda ve 6 mm iç çapa sahip bir boru reaktöre doldurulmuştur. Ardından kütlece %20 oranında eten, kütlece %73 oranında n-heksen ve kütlece %7 oranında inert standart olan n-heptandan meydana gelen bir karışım 105 g/saat toplam kütle akışı ile 70 °C sıcaklıkta (WHSV = 6,8/saat) hareket ettirilmiştir. Basınç 30 barda sabit tutulmuştur. 73 saat sonra dönüşümün artık değişmediği bir duruma ulaşılmıştır. Hidrojenlenmiş C8 fraksiyonunun sonuçları ve bileşimi tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1: Deney sonuçları

Örnek	Dönüşüm	C4	C6	C8	C8+	1- büten	2- büten	Sel. nO	Sel. MH	Sel. DMH
1	%97	%67	%28	%5	%1	%28	%72	%47	%47	%5 ^a
2	%98	%58	%8 ^c	%25	%9	%45	%55	%30	%68	%2 ^b

C8 karışımının izoindexi a) için 0,57 ve b) için 0,72'dir.

c) C6, yeni oluşturulan heksenlerden tüketilen heksenler çıkarılarak bulunur.

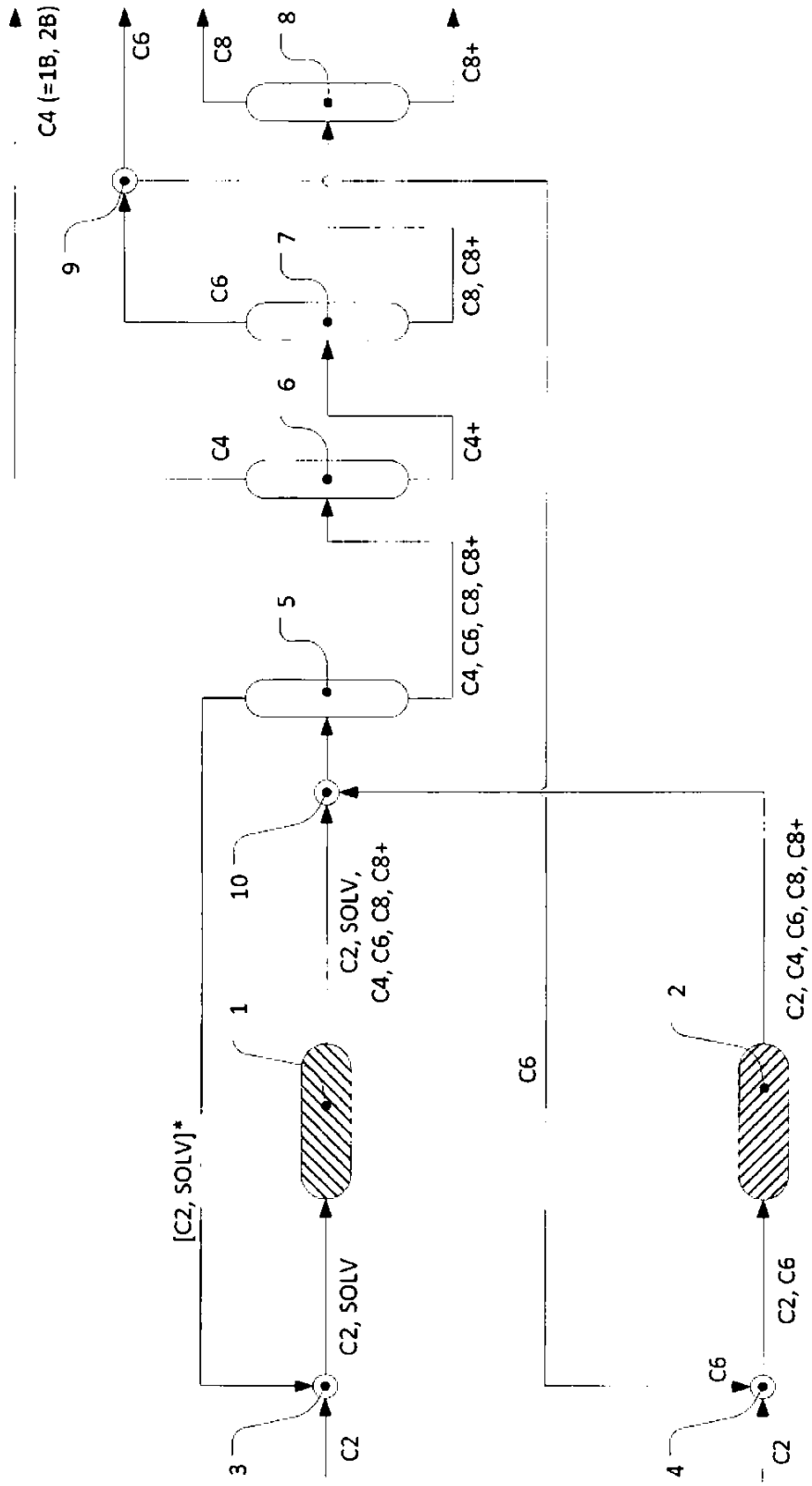
Sel. kısaltması seçicilik anlamına gelir. nO, n-okten, MH metilheksen ve DMH dimetilheksen anlamına gelir.

Sonuç

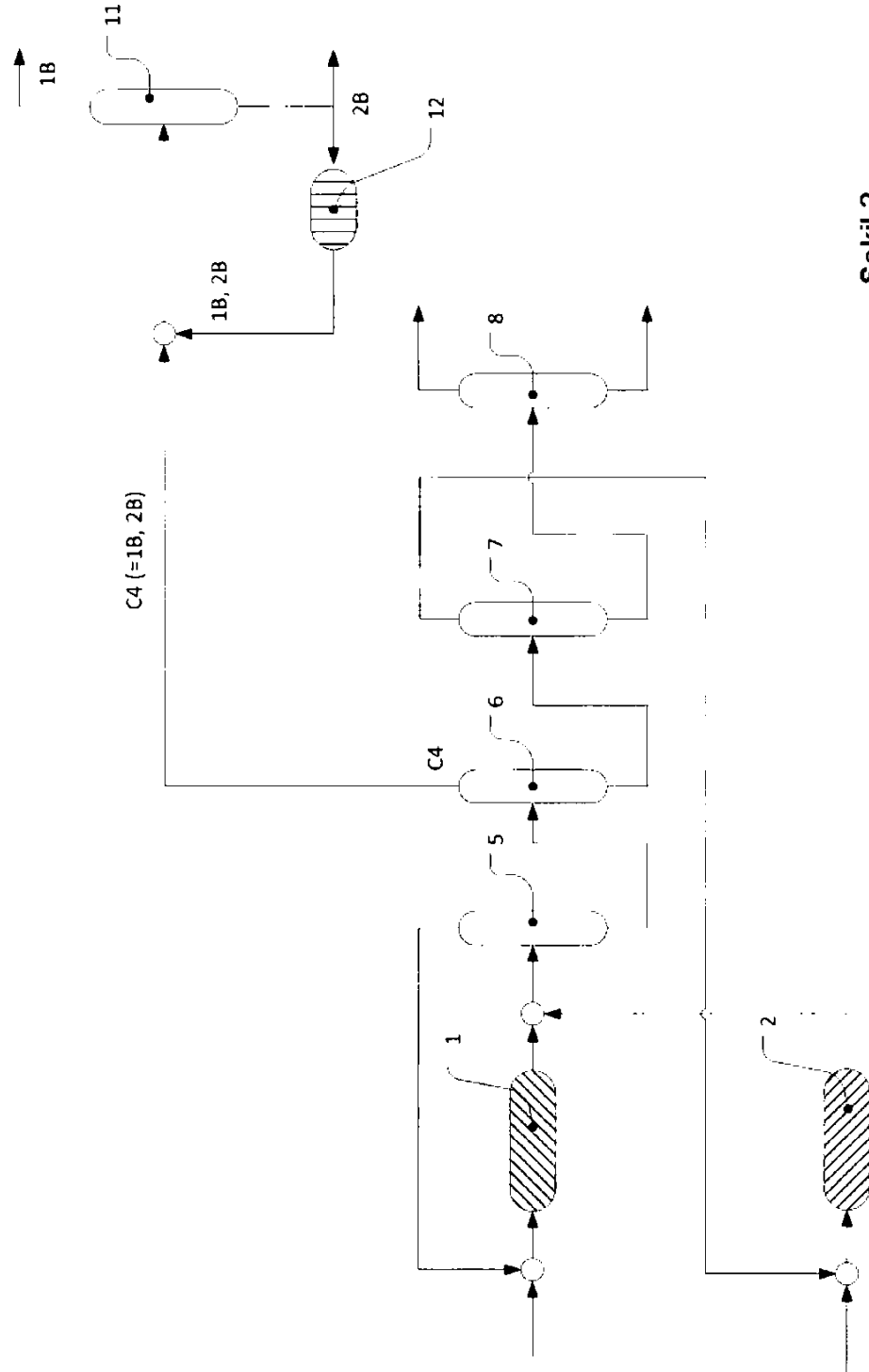
Örnek 1, eten oligomerizasyonunda inert bir çözücü madde kullanımının örnek 2'ye göre nispeten daha fazla büten oluşturulmasına, çok daha fazla heksen ve buna karşılık neredeyse hiç okten oluşturulmamasına yol açtığını göstermektedir. (Bu etki ve 1-büten seçiciliği, daha yüksek C2 konsantrasyonlarıyla güçlendirilebilmiştir.) Aynı zamanda inert çözücü madde içinde etenin heksenle reaksiyonunda olandan çok daha düşük bir izoindexe sahip bir okten oluşturulur, bunun nedeni C6 karışımında egemen olan, termodinamik olarak daha stabil olan 2- ve 3-heksenlerin reakte edilmesi ve böylece örnek 2'deki tek dallı oktenin yapısının güçlenmesidir. İkinci sentezde çözücü madde olarak heksen kullanımı sayesinde istenildiği şekilde C8 oranı, C6 oranından feragat edilerek açık bir şekilde artırılabilir.

Referans numarası listesi

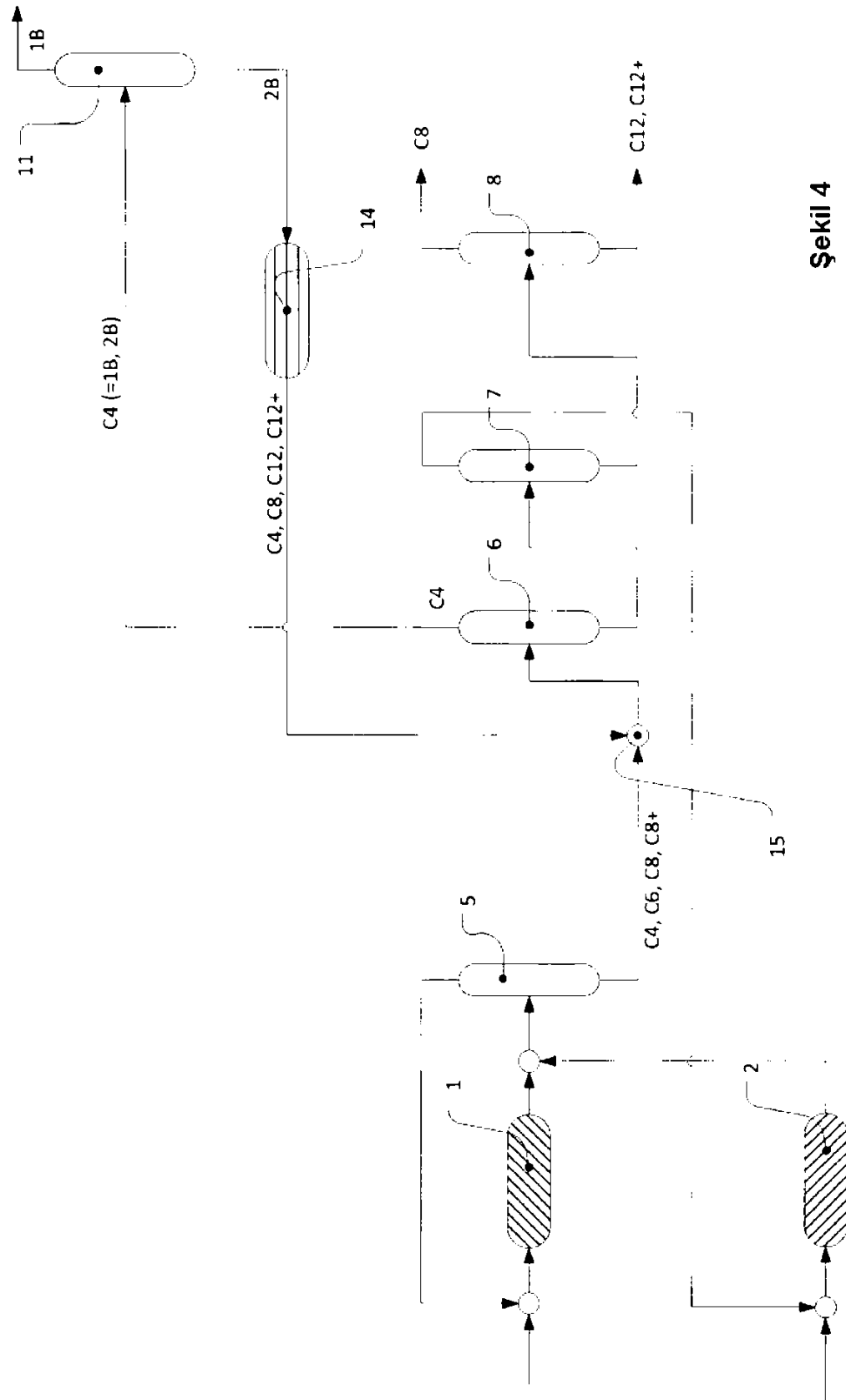
1	birinci sentez
2	ikinci sentez
3	birinci sentez karıştırıcısı
4	ikinci sentez karıştırıcısı
5	birinci distilasyon kolonu
6	ikinci distilasyon kolonu
7	üçüncü distilasyon kolonu
8	dördüncü distilasyon kolonu
9	ayırıcı
10	üçüncü karıştırıcı
11	beşinci distilasyon kolonu
12	izomerizasyon
13	oksidatif dehidrojenasyon
14	üçüncü sentez
15	dördüncü karıştırıcı
C2	eten
C4	büten
C6	heksen
C8	okten
C8+	daha yüksek oligomerler
C12, C12+	on iki ve daha fazla karbon atomu bulunan olefinler
SOLV	inert çözücü madde
C2, SOLV	birinci başlangıç karışımı
C2, SOLV, C4, C6, C8, C8+	birinci reaksiyon karışımı
[C2, SOLV]*	düşük sıcaklıkta kaynayan fraksiyonu
C2, C6	ikinci başlangıç karışımı
C2, C4, C6, C8, C8+	ikinci reaksiyon karışımı
1B	1-büten
2B	2-büten
BD	bütadiyen
C4, C8, C12, C12+	üçüncü reaksiyon karışımı



Şekil 1



Şekil 2



Şekil 4