ÖZET

BİR DALLANMIŞ HİDROKARBON BİLEŞENİNİN ÜRETİMİNE YÖNELİK PROSES

Buluş, özellikle biyolojik kökenli yüksek kaliteli hidrokarbon baz yağının üretimine yönelik bir prosesle ilgilidir. Buluşun prosesi, aldol kondensasyonu, hidrodeoksijenasyon ve izomerizasyon adımlarını içerir. Besleme stoğu olarak tercihen biyolojik kökenli aldehitler ve/veya ketonlar kullanılır.

İSTEMLER

1. Bir dallanmış hidrokarbon baz yağının üretimine yönelik bir proses olup, özelliği C1-C40 aldehitlerden, C3-C79 ketonlardan, C2-C40 hidroksi aldehitlerden ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen en az bir aldehiti ve/veya ketonu içeren besleme stoğunun, alkali veya toprak alkali metal hidroksit olan bir aldol kondensasyon katalizörü varlığında, 80-400 °C arasında bir sıcaklıkta yoğunlaştırılması, kondensasyon ürününün 0.1-20 MPa arasında bir hidrojen basıncında, 100 - 500 °C arasında bir sıcaklıkta bir hidrodeoksijenasyon katalizörü varlığında hidrodeoksijene edilmesi ve ardından 0.1 - 20 MPa arasında bir hidrojen basıncında, 100 - 500 °C arasında bir sıcaklıkta bir izomerizasyon katalizörü varlığında hidroizomerize edilmesidir.

2. İstem 1'e göre proses olup, özelliği besleme stoğunun, C4-C24 yağ aldehitlerinden, C3-C47 ketonlardan, C4-C24 hidroksi aldehitlerden ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen en az bir besleme bileşeni içermesidir.

3. İstem 2'ye göre proses olup, özelliği söz konusu besleme bileşeninin bitkisel yağlar, bitkisel vakslar, ve bitkisel katı yağlar; hayvansal yağlar, hayvansal katı yağlar ve hayvansal vakslar; balık yağları, katı balık yağları ve balık vaksları; geri dönüştürülmüş gıda sınıfı katı ve sıvı yağlar; genetik mühendisliğiyle elde edilen katı ve sıvı yağlar ve vakslar; alg ve böceklerden elde edilen katı ve sıvı yağlar; asit hidroliz prosesiyle karbonhidratlardan hazırlanan aldehitler ve ketonlardan oluşan gruptan seçilen biyolojik kökenli bir başlangıç malzemesinden ve söz konusu başlangıç malzemelerinin karışımlarından elde edilmesidir.

4. İstemler 1-3'ten herhangi birine göre proses olup, özelliği hidrodeoksijenasyonun 1-15 MPa arasında bir hidrojen basıncında, 150 - 350 °C arasında bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesidir.

5. İstemler 1-4'ten herhangi birine göre proses olup, özelliği hidrodeoksijenasyon katalizörünün periyodik element sisteminin Grup VIII veya Grup VIA metallerinden oluşan gruptan seçilen en az bir bileşen ve destek içermesidir; burada katalizör tercihen Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo veya CoMo metallerini ve aktif karbon, alümin ve/veya silika desteği içerir.

6. İstemler 1-5'ten herhangi birine göre proses olup, özelliği hidroizomerizasyonun 1-15 MPa arasında bir hidrojen basıncında, 200 - 400 °C arasında bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesidir.

7. İstemler 1-6'dan herhangi birine göre proses olup, özelliği hidroizomerizasyon katalizörünün periyodik element sistemindeki Grup VIII'de yer alan bir metali, bir moleküler eleği ve/veya desteği içermesidir; burada söz konusu katalizör tercihen bir moleküler elek ve bir Pd, Pt veya Ni metali ve/veya bir destek içermekte olup, söz konusu destek alümin ve/veya silikadır.

8. İstemler 1-7'den herhangi birine göre proses olup, özelliği kondensasyondan önce, ön hidrojenasyonun bir ön hidrojenasyon katalizörü varlığında, 0.1 - 20 MPa arasında, tercihen 1 - 10 MPa arasında bir hidrojen basıncında ve 50 - 400 °C arasında, tercihen 150 - 300 °C arasında bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesidir.

9. İstem 8'e göre proses olup, özelliği ön hidrojenasyon katalizörünün periyodik element sistemindeki Grup VIII ve/veya VIA'da yer alan desteklenmiş metalleri içermesidir; burada söz konusu katalizör tercihen bir desteklenmiş Pd-, Pt-, Rh-, Ru-, Ni-, Cu-, CuCr-, NiMo- veya CoMo- katalizörü olup; destek, aktif karbon, alümin ve/veya silikadır.

10. İstemler 1-9'dan herhangi birine göre proses olup, özelliği hidrokarbonun veya bir hidrokarbon karışımının besleme stoğuna ve/veya seyreltici olarak proses adımlarına katılmasıdır.

11. İstemler 1-10'dan herhangi birine göre proses olup, özelliği yan ürün olarak bir dizel bileşeni ve benzin üretilmesidir.

TARİFNAME

BİR DALLANMIŞ HİDROKARBON BİLEŞENİNİN ÜRETİMİNE YÖNELİK PROSES

Teknik Alan

Buluş, bir hidrokarbon bileşeninin üretimine yönelik bir prosesle ve özellikle yeni bir tür baz yağ olarak kullanılacak biyolojik kökenli, yüksek kaliteli bir dallanmış, doymuş hidrokarbon bileşeninin üretimine yönelik bir prosesle ilgilidir. Aldol kondensasyonu, hidrodeoksijenasyon ve izomerizasyon adımlarını içeren proses, nihayetinde bitkisel yağlardan, hayvansal yağlardan, doğal vakslardan ve karbonhidratlardan elde edilen, tercihen biyolojik kökenli ham maddelerden gelen besleme stoğunu kullanmaktadır. Ayrıca ilgili sentetik malzemeler ve kombinasyonları besleme stokları olarak kullanılabilmektedir.

Tekniğin Bilinen Durumu

Baz yağlar, otomotiv için yağlama yağları, endüstriyel yağlayıcılar ve yağlama gresleri gibi yağlayıcıların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca proses yağları, beyaz yağlar ve metal işleme yağları olarak da kullanılmaktadırlar. Nihai yağlayıcılar iki temel bileşen içermektedir: yağlama baz yağı ve katkı maddeleri. Yağlama baz yağı, bu nihai yağlayıcılardaki temel yapıtaşıdır ve nihai yağlayıcının özelliklerine büyük katkı sağlamaktadır. Genel olarak bağımsız yağlama baz yağlarının ve bağımsız katkı maddelerinin karışımları değiştirilerek çok çeşitli nihai yağlayıcıları üretmek için birkaç yağlama baz yağı kullanılmaktadır.

Amerikan Petrol Enstitüsü (API) Grup III veya IV sınıflandırmasına göre baz yağlar yüksek kaliteli yağlayıcılarda kullanılmaktadır. API baz yağ sınıflandırması Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. API baz yağ sınıflandırması

Grup	Doymuş hidrokarbonlar, ağırlıkça % (ASTM D 2007)	Kükürt, ağırlıkça % (ASTM D 1552/D 2622 /D 3120/D4294/D 4927)	Viskozite indeksi (VI) (ASTM D 2270)
I	< 90 ve/veya	> 0.03	80 ≤ VI < 120
II	≥ 90	≤ 0.03	80 ≤ VI < 120
III	≥ 90	≤ 0.03	≥ 120
IV	Tüm polialfaolefinler (PAO)		
V	Grup I-IV'e ait olmayan tüm diğer baz yağlar		

Grup III yağları, hidrokraking (hidrojenle kırma) yoluyla, ardından dallanmış parafinler elde edilmesi için vakslı düz parafinlerin izomerizasyonu yoluyla ham petrolden modern yöntemlerle üretilen çok yüksek viskozite indeksli (VHVI) baz yağlardır. Grup III yağları ayrıca mineral yağlardan gelen Yağlı Vakslı parafinlerden ve örneğin ilgili izomerizasyon teknikleri kullanılarak kömürden veya doğal gazdan Fischer-Tropsch senteziyle (GLT vaksları) elde edilen vakslardan üretilen baz yağları kapsamaktadır. Grup IV yağları, sentetik polialfaolefinlerdir (PAO). Benzer bir sınıflandırma ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants veya Avrupa Madeni Yağ Endüstrisi Teknik Birliği) tarafından da kullanılmaktadır, söz konusu sınıflandırma aynı zamanda Grup VI: Poliinternalolefinleri (PIO) de içermektedir. Resmi sınıflandırmaya ek olarak, Grup II+ da bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadır, bu grup 110'nun üzerinde ancak 120'nin altında viskozite indeksi olan doymuş ve kükürtlü olmayan baz yağlar içermektedir. Bu sınıflandırmalarda doymuş hidrokarbonlar, parafinik ve naftenik bileşikleri kapsamaktadır ancak aromatikleri kapsamamaktadır.

Ayrıca API 1509'a göre baz stokların tanımı şu şekildedir: "Bir baz stoğu, aynı teknik özelliklerle tek bir imalatçı tarafından üretilen (besleme kaynağından veya imalatçının yerinden bağımsız olarak), aynı imalatçı şartnamesini karşılayan ve benzersiz bir formül, ürün tanım numarası veya her ikisi tarafından belirlenen bir yağlama bileşenidir. Baz stokları çok farklı prosesler kullanılarak imal edilmektedir." Baz yağ, baz stoğudur veya API lisanslı yağda kullanılan baz stokları karışımıdır. Baz stoğu tipleri 1) Mineral

yağ (parafinik, naftenik, aromatik), 2) Sentetik (polialfaolefinler, alkillenmiş aromatikler, diesterler, poliol esterler, polialkilen glikoller, fosfat esterler, silikonlar) ve 3) Bitkisel yağlardır.

Özellikle otomotiv sektörü, uzun zamandır yağlayıcılara, dolayısıyla iyileştirilmiş teknik özellikleri olan baz yağlara ihtiyaç duymaktadır. Nihai yağlayıcılar için teknik özellikler giderek artan şekilde mükemmel düşük sıcaklık özellikleri, yüksek oksitlenme kararlılığı ve düşük uçuculuğu olan ürünler gerektirmektedir. Genel olarak yağlama baz yağları, 100 °C'de (KV100) yaklaşık 3 cSt veya üzeri kinematik viskozitesi; yaklaşık -12 °C veya daha az akma noktası (PP) ve yaklaşık 100 veya üzeri viskozite indeksi (VI) olan baz yağlardır. Genel olarak yağlama baz yağlarının, mevcut konvansiyonel Grup I veya Grup II hafif nötr yağlarından daha büyük olmayan Noack uçuculuğu olmalıdır.

Konvansiyonel mineral yağlardan en talepkar araba üreticilerinin şartnamelerine uyan yağlayıcılar üretilmesi artık mümkün olmamaktadır. Tipik olarak mineral yağlar genellikle yüksek konsantrasyonlarda aromatik, kükürt ve azot bileşikleri içermektedir ve ayrıca yüksek uçuculuk ve orta viskozite indeksleri, yani viskozite-sıcaklık bağımlılıkları vardır. Ayrıca mineral yağların antioksidan katkı maddelerine yanıtı genellikle düşük olmaktadır. Sentetik ve yarı-sentetik baz yağlar, motor ve dişli yağları gibi özellikle otomotiv yağlayıcılarında giderek daha önemli bir rol oynamaktadırlar. Benzer bir gelişme endüstriyel yağlayıcılar için görülebilmektedir. Yağlayıcıların hizmet ömrü arzu edilir şekilde olabildiğince uzundur, böylece kullanıcı tarafından sık yağ değişimleri önlenmektedir ve ayrıca örneğin ticari taşımacılıkta, araçların bakım aralıkları uzamaktadır. Son on yılda yolcu araçları için motor yağı değişim aralıkları beş kat artmıştır ve en fazla 50,000 km'de olmaktadır. Ağır iş araçları için motor yağı değişim aralıkları şu anda 100,000 km seviyesindedir.

Yağlayıcı üretimi ürünün çevre, sağlık ve emniyet faktörleriyle ilgili olan giderek yaygınlaşmakta olan "Yaşam Döngüsü Yaklaşımı"ndan (LCA) etkilenmektedir. LCA ile hedeflenen, ürünün hizmet ömrünün uzaması ve çevre açısından ürünün üretimi, kullanılması, muamelesi ve bertaraf edilmesi ile ilişkilendirilen asgari dezavantajlar olmasıdır. Yüksek kaliteli baz yağların daha uzun yağ değişim aralıkları, yenilenebilir olmayan mineral ham yağ bazlı ham maddelerin tüketiminde azalmaya ve tehlikeli atık yağ ürünlerinin daha düşük miktarlarda olmasına yol açmaktadır.

Motor teknolojisi ve baz yağ üretimine yönelik taleplere ek olarak, sıkı çevresel gereklilikler de sektörü daha sofistike baz yağlar geliştirmeye yönlendirmektedir. Modern araçlarda yeni ve etkili kirliliği önleyici teknolojilerin tam etkisini elde etmek ve azot oksitlerin, uçucu hidrokarbonların ve parçacıkların emisyonlarını kesmek ve ayrıca egzoz gazlarında kükürt dioksitlerin doğrudan azaltılmasını sağlamak için kükürt içermeyen yakıtlara ve baz yağlara ihtiyaç duyulmaktadır. Avrupa Birliği, bu yakıtların 2005 yılından itibaren piyasadan temin edilebilmesini karara bağlamıştır ve 2009 yılından itibaren tek satılan form olmak zorundadırlar. Konvansiyonel mineral yağ baz yağlar, kükürt, azot, aromatik bileşikler ve tipik olarak ayrıca uçucu bileşikler içermektedir. Yeni motorlar için daha az uygundurlar ve dolayısıyla ayrıca daha yeni kükürt ve aromatik içermeyen baz yağlara göre çevreye daha zararlıdırlar.

Günümüzde geri dönüştürülmüş yağların ve yenilenebilir ham maddelerin yağlayıcı üretiminde kullanılması sıklıkla ilgi duyulan bir konudur. Hidrokarbon bileşenlerinin üretilmesi için yenilenebilir olmayan fosil ham maddeler yerine biyolojik kökenli yenilenebilir ham maddelerin kullanılması istenmektedir çünkü fosil ham maddeler tüketilebilirdir ve çevreye zararlı etkileri vardır. Geri dönüştürülmüş yağlarla ilişkilendirilen sorunlar, yüksek kaliteli baz yağlar elde edilmesi için karmaşık saflaştırma ve yeniden işleme adımlarını içermektedir. Ayrıca faal ve kapsamlı bir geri dönüşüm lojistik sisteminin geliştirilmesi pahalıdır.

Şu an için yenilenebilir ve biyolojik kökenli yağlayıcılarda yalnızca esterler kullanılmaktadır. Söz konusu esterlerin kullanılması, soğutucu kompresör yağlayıcıları için yağlar, biyo-hidrolik yağlar ve metal işçiliği yağları gibi birkaç özel uygulamayla sınırlı kalmaktadır. Normal otomotiv yağlayıcılarında ve endüstriyel yağlayıcılarda esasen katkı maddesi ölçeğinde kullanılmaktadırlar. Yüksek fiyat da esterlerin kullanımını sınırlandırmaktadır. Ayrıca, motor yağı formülasyonlarında kullanılan esterler, yeni motor testleri yapılmadan, ikame esterin kimyasal bileşiminin prensipte benzer olduğu durumlarda bile, diğer esterlerle değiştirilebilir değildir. Bunun yerine, saf hidrokarbon yapısından oluşan baz yağlar kısmen birbiriyle değiştirilebilirdir. Esterlerle ilişkilendirilen bazı teknik sorunlar da mevcuttur. Polar bileşikler olarak esterler saf hidrokarbonlardan daha büyük oranda şişme eğilimi sıkıntısı yaşamaktadırlar. Bu da hidrolik uygulamalarda elastomerlerle ilgili pek çok soruna yol açmaktadır. İlaveten, ester baz yağlar hidrolize olarak, yağlayıcı sistemlerde korozyona yol açan asitleri daha kolay üretmektedirler. Ayrıca esterlerin daha büyük bir

dezavantajı, polar olmayan hidrokarbon baz yağlar için geliştirilen katkı maddelerinin ester baz yağlar için etkili olmamasıdır.

Aldol kondensasyon reaksiyonu kullanılarak ve aldehitlerden ve ketonlardan yola çıkılarak, daha uzun hidrokarbon zincirleri olan doymamış ve dallanmış aldehitlerin üretimine yönelik prosesler mevcuttur. Bu reaksiyon, hidroksi aldehit veya hidroksi keton sağlamak üzere aldol kondensasyonu ile ilerlemekte ve ardından su klevajı gelmekte, böylece beslemeye bağlı olarak doymamış aldehit veya doymamış keton sağlamaktadır. Reaksiyonda bazik katalizörler tipik olarak 80 - 400 °C sıcaklıkta kullanılmaktadır. NaOH ve $Ca(OH)_2$ gibi bazik homojen katalizörler ve Na/SiO_2 gibi desteklenen alkali metaller Kelly, G.J. ve ark., Green Chemistry, 2002, 4, 392-399 kaynağında açıklandığı gibi heterojen katalizörler olarak bahsedilebilmektedir. Kuaterner amonyum gruplarını içeren iyon değişim reçineleri, reçine yüksek sıcaklıklarda kullanılamadığı için yalnızca düşük karbon sayılı besleme kondense olduğunda katalizör olarak kullanılabilmektedir.

Yağ alkolleri, ya yağ asitlerinin ya da yağ asidi alkil esterlerinin hidrojenasyonu ile üretilebilmektedir. Alkil esterlerden alkol üretimine yönelik üç tip hidrojenasyon ünitesi ticari kullanımdadır: gaz fazlı hidrojenasyon, damlama yataklı hidrojenasyon ve süspansiyonlu hidrojenasyon. Bunlardan ilk ikisi, bir sabit yataklı katalizör içermektedir. Tüm proseslerde bakır kromit içeren bir katalizör 200 - 250 °C sıcaklıkta ve 20- 30 Mpa basınçta kullanılmaktadır. Krom içermeyen bakır-çinko katalizörler kullanılarak doymamış yağ alkolleri üretilmektedir. Ayrıca, doymuş alkoller aynı zamanda krom, demir veya rodyumla aktive edilen bir nikel katalizörü kullanılarak 200 - 230 °C sıcaklıkta ve 20 Mpa basınçta da üretilebilmektedir.

Bir dehidrojenasyon reaksiyonunda hidrojenin uzaklaştırılmasıyla yağ alkollerinden yağ aldehitleri üretilebilmektedir. Reaksiyon, alkollerin hidrojenasyon reaksiyonunun tersidir ve bu nedenle endotermiktir. Dehidrojenasyon reaksiyonunda ilgili hidrojenasyon katalizörleri kullanılmaktadır ancak sıcaklık daha yüksektir ve bu nedenle kraking, izomerizasyon, siklizasyon ve polimerizasyon gibi yan reaksiyonlar mümkündür. Alkollerden aldehitlerin üretilmesi için tipik olarak desteklenmiş bakır kromit katalizörler kullanılmaktadır. Gaz fazı dehidrojenasyonunda tipik olarak 250 - 400 °C arası sıcaklıklar ve 0.1 - 0.5 MPa arası basınçlar kullanılmaktadır. Ayrıca ilgili aldehitlerin katalizör olarak alümin, silika-alümin, hafniyum oksit ve zirkonyum oksit kullanılarak

alkollerden üretilebildiği genel olarak bilinmektedir. Proses ürünleri, proses sıcaklık değişimiyle kontrol edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda eterler elde edilmekte, yüksek sıcaklıklar ise aldehitleri vermekte iken olefinler tipik olarak 300 - 350 °C'de elde edilmektedir.

Besleme moleküllerinin fonksiyonel gruplarının birbiriyle reaksiyona girerek bir ketonu oluşturdukları keton üretim prosesleri alanda bilinmektedir. Oluşan ketonun karbon sayısı, reaksiyona girmiş besleme moleküllerinin karbon sayısı toplamına kıyasla bir azaltılmaktadır. Metaller veya toprak alkali metallerin oksitleri katalizör olarak kullanılmaktadır. EP 591297, magnezyum oksit katalizörü kullanılarak piroliz reaksiyonuyla yağ asitlerinden bir keton üretilmesine yönelik bir yöntemi açıklamaktadır. EP 0457665, demir oksit içeren boksit katalizörü kullanılarak trigliseritlerden, yağ asitlerinden, yağ asit esterlerinden, yağ asit tuzlarından ve yağ asit anhidritlerinden keton üretilmesine yönelik bir yöntemi açıklamaktadır.

Yağ asidi kökenli olanlar dışında aldehitler ve ketonlar, biyokütlenin asit hidroliziyle karbonhidratlardan hazırlanabilmektedir. Biyokütlenin, yani hemiselülozun başlıca yapıtaşları pentozanlar (C5 karbonhidratlar) ve selülozun yapıtaşları heksozanlardır (C6 karbonhidratlardır), bunlar hidrolize edildiklerinde C5 şekerlerini (pentozlar) ve C6 şekerlerini (heksozlar) sağlamaktadırlar. Şekerlerdeki karbonil grupları ağırlıklı olarak aldehitlerdir ve çok azı ketondur. 5 karbonlu şekerler, 6 karbonlu şekerlerden daha hızlı ayrışmaktadır ve asit hidrolizinde şeker ayrışmasını azaltmanın bir yolu iki aşamalı bir prosesin bulunmasıdır. Birinci aşama, 5 karbonlu şekerleri geri kazanmak için ılımlı proses koşullarında yürütülürken ikinci aşama 6 karbonlu şekerleri geri kazanmak için daha sert koşullarda yürütülmektedir. Şekerler ilgili aldehitleri veya ketonları sağlamak için bir mineral asit katalizörünün varlığında reaksiyona sokulmaktadır. Seyreltik asit ve konsantre asit olmak üzere iki temel asit prosesi türü vardır, yine her prosesin varyasyonları söz konusudur. Seyreltik asit prosesleri 160 - 300 °C yüksek sıcaklıklarda ve basınç altında yürütülmektedir ve saniyeler veya dakikalar aralığında reaksiyon süreleri vardır, bu da sürekli işlemeyi kolaylaştırmaktadır.

FI 100248, iki adımlı bir prosesi sunmaktadır, burada orta distilat, düz normal parafinlerin elde edilmesi için söz konusu bitkisel yağın karboksilik asitlerinin veya trigliseritlerinin hidrojenasyonu, ardından dallanmış parafinlerin elde edilmesi için söz konusu n-parafinlerin izomerizasyonu yoluyla bitkisel yağdan üretilmektedir.

Hidrojenasyon, 330 - 450 °C arasında değişen bir sıcaklıkta, 3 MPa'dan yüksek bir basınç altında ve 0.5 ila 5 1/sa. arasında değişen sıvı saatte boşluk hızında (LHSV) gerçekleştirilmiştir. İzomerizasyon adımı 200 - 500 °C sıcaklıkta, yükseltilmiş basınç altında ve 0.1 - 10 1/sa. arasında değişen LHSV'de gerçekleştirilmiştir.

EP209997, ham petrolden elde edilen vakslı hidrokarbonların izomerizasyonuyla baz yağların üretimine yönelik bir prosesi, böylece yalnızca az miktarlarda hafif fraksiyonların üretimini açıklamaktadır. Bu yöntem, örneğin vakslı hidrokraking dip yağlarından Grup III baz yağlarının üretimi için kullanılmaktadır.

JP 01 056 792, yüksek molekül ağırlıklı polibüten veya poliizobütilenle kombinasyon halinde, son derece dallanmış bir yapısı olan $C_{30}H_{62}$ 'nin molekül formülüyle bir dallanmış hidrokarbon olan skualanı içeren gıda işleme yağlayıcılarını açıklamaktadır. S.T. Gui, P.T. Cummings, H.D. Cochran, J.D. Moore, S.A. Gupta: "Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of the Rheology of Linear and Branched Alkanes International Journal of Thermophysics, pages 449-459 belgesi, düz ve dallanmış hidrokarbonların reolojisinin NEMD simülasyonuna atıfta bulunmaktadır. Özellikle C10 (n-dekan, erime Tm = -30 °C), C16 (n-heksadekan Tm = 18 °C), C24 (n-tetrakozan Tm = 52 °C), C25 (10-n-hekzilnonadekan) ve C30 skualan incelenmiştir. US 4 026 960, skualana çok benzer özellikleri olan hassas makineler (kronometreler) için yağlayıcı olarak yararlı olan bir hidrokarbon bileşiği olan 2,7,10,15,18,23-hekzametiltetrakozanı açıklamaktadır.

US 4,317, 948, metatez reaksiyonuyla alfa ve dahili olefinlerden yağlama yağı üretimine yönelik bir prosesi sunmaktadır.

US 2004/230085, hidrodeoksijene edilen ve ardından hidroizomerizasyona tabi tutulan yağ asitleri veya yağ asit esterleri gibi biyolojik kökenli dizel sınıfı hidrokarbonların hazırlanmasıyla ilgilidir.

US 3,501,546, titanya katalizöründe Pd kullanılarak 24'e varan karbon atomu olan alkollerden veya aldehitlerden vakslı parafinlerin ve olefinlerin hazırlanmasına yönelik bir yöntemi açıklamaktadır. Söz konusu yöntemde reaksiyona giren besleme moleküllerindeki bir karbon kaybedilerek, sınırlı dallanmış bir ürün elde edilmektedir.

Biyolojik kaynaklardan gelen başlangıç malzemeleri yüksek miktarda oksijen içermektedir. İşleme sırasında oksijen suya, karbon monoksite ve karbondioksite dönüştürülmektedir. İlaveten, biyolojik kökenli başlangıç malzemeleri, çoğunlukla, katalizör zehirleri ve soy metal katalizörlerin inhibitörleri olarak bilinen azot, kükürt ve fosfor içermektedirler.

Katalizörün hizmet ömrünün azalmasına neden olmakta ve katalizörlerin sık sık yeniden üretilmesini gerekli hale getirmektedirler. Baz yağ proseslerinde normal parafinler çoğunlukla hidrokarbon zincirinde dalların elde edilmesi için izomerize edilmektedirler; söz konusu dallar, düşük sıcaklık özelliklerini iyileştirmektedir. İzomerizasyon proseslerinde soy metal katalizörleri kullanılmaktadır. Bunlar, çok pahalıdırlar ve katalizör zehirlerine son derece duyarlıdırlar.

Yüksek kaliteli baz yağ üretimi için, heteroatomları içeren biyolojik kökenli başlangıç malzemelerini veya ara maddeleri kullanan bir proses henüz açıklanmamıştır; söz konusu başlangıç malzemeleri isteğe bağlı olarak termal ve/veya kimyasal ve/veya fiziksel ve/veya mekanik ön işlem adımlarına tabi tutulmaktadır.

Yukarıdaki öğretiler ışığında tercihen biyolojik kökenli başlangıç malzemelerinden dallanmış doymuş hidrokarbon bileşenlerinin üretimine yönelik bir alternatif prosese yönelik bariz bir ihtiyaç olduğu görülebilmektedir, söz konusu proses tekniğin bilinen durumuna ait çözümlerle ilişkilendirilen sorunların önlenmesine ya da en azından büyük ölçüde azaltılmasına katkıda bulunmaktadır.

Yüksek kaliteli baz yağlara yönelik kalite gerekliliklerine uyum sağlayan dallanmış, polar olmayan parafinik baz yağlara yönelik bariz bir ihtiyaç da söz konusudur, söz konusu baz yağ tercihen biyolojik kökenlidir ve çevre üzerinde ve son kullanıcılar için, geleneksel mineral baz yağlara göre daha tercih edilebilir etkileri vardır. İlaveten, yenilenebilir besleme stoklarının kullanımına dayalı olan ve böylece yenilenebilir olmayan ham madde tasarrufu sağlayan bir prosese ihtiyaç vardır.

Buluşun Amaçları

Buluşun bir amacı, bir hidrokarbon bileşeninin üretimine yönelik bir prosestir. Buluşun bir başka amacı, biyolojik kökenli başlangıç malzemeleri kullanılarak bir hidrokarbon bileşeninin üretimine yönelik bir prosestir.

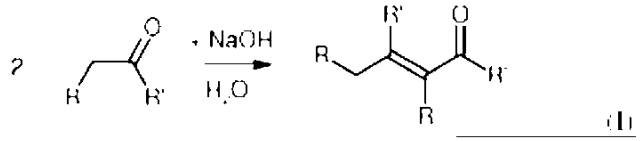
Buluşun bir başka amacı, baz yağların üretimine yönelik bir prosestir.

Buluşun başka bir amacı, biyolojik kökenli başlangıç malzemelerinden, heteroatomları içermeyen dallanmış parafinik baz yağlarının yeni bir tipinin üretimine yönelik bir prosestir.

Buluşun prosesinin karakteristik özelliklerine ekli istemlerde yer verilmiştir.

Buluşun genel açıklaması

Buluşun prosesi, aldehitlerin ve ketonların kondensasyon adımını içermektedir. Tercihen aldehitler ve ketonlar, yağ asitlerinden veya karbonhidratlardan elde edilmektedir. Reaksiyon, aşağıda Şema I'de verilmiştir, burada besleme stoğunun molekülleri birbiriyle reaksiyona girmekte, böylece bu şekilde elde edilmiş olan dallanmış bileşenin karbon zinciri uzunluğunu artırmaktadır. Ayrıca buluşun prosesi, heteroatomların kondensasyon ürününden çıkarılması için bir hidrodeoksijenasyon adımı ve son olarak moleküler yapıda dallar oluşturmak ve böylece parafinik ürünün düşük sıcaklık özelliklerini iyileştirmek için bir izomerizasyon adımı içermektedir.



(I)

burada R' = H (aldehit) veya C3 - C23 (keton);

ve R = C2 - C22.

Tercihen, esasen biyolojik kökenli başlangıç malzemelerinden gelen besleme stokları kullanılmaktadır. İlaveten proses, isteğe bağlı olarak ön hidrojenasyon, son işlem ve ürün resirkülasyon adımlarını içerebilmektedir.

Aldol kondensasyon reaksiyonu, bir doymamış dallanmış tek işlevli karbonil bileşiği olan bir ürünün elde edilmesi için besleme stoğu akışının hidrokarbon zinciri uzunluğunu artırmak için kullanılmaktadır.

Burada karbonil bileşiği, aldehitlerin veya ketonların karbonil işlevselliğini içeren bir bileşiğe atıfta bulunmaktadır.

Burada yağ asitleri, C1'den daha yüksek bir karbon sayısı olan biyolojik kökenli karboksilik asitlere atıfta bulunmaktadır.

Yağ asitlerinden elde edilen aldehitler ve ketonlar ve yağ aldehitleri ve yağ ketonları burada biyolojik kökenli yağ asitlerinden veya trigliseritlerden elde edilen aldehitlere ve ketonlara atıfta bulunmaktadır.

Burada hidrodeoksijenasyon (HDO), oksijenin hidrojen aracılığıyla bir bileşikten uzaklaştırılmasına atıfta bulunmaktadır. Reaksiyonda su açığa çıkmaktadır ve eş zamanlı olarak olefinik çift bağlar hidrojene edilmektedir ve kükürt ve azot bileşikleri uzaklaştırılmaktadır. HDO adımı reaksiyonları ekzotermaldir. HDO adımından sonra başlangıç malzemesinin yapısı parafinik hale gelmiştir.

Burada doymuş baz yağ, doymuş hidrokarbonlar içermektedir. "Doymuş hidrokarbonlar" terimi, parafinik ve naftenik bileşiklere atıfta bulunmaktadır ancak aromatiklere atıfta bulunmamaktadır. Parafinik bileşikler dallanmış veya düz olabilmektedir. Naftenik bileşikler, siklik doymuş hidrokarbonlardır ya da tipik olarak siklopentandan veya siklohekzandan elde edilmiş sikloparafinlerdir. Bir naftenik bileşik, tek bir halka yapısı (mononaften) veya iki izole halka yapısı (izole edilmiş dinaften) veya iki kaynaşık halka yapısı (kaynaşık dinaften) veya üç veya daha fazla kaynaşık halka yapısı (polisiklik naftenler veya polinaftenler) içerebilmektedir.

Bu bağlamda karbon sayısı aralığının genişliği, nihai üründe en büyük ve en küçük moleküllerin karbon sayılarının farkı artı bire atıfta bulunmaktadır.

Bu bağlamda basınçlar, normal atmosfer basıncına göre gösterge basınçlarıdır.

Periyodik Element Sistemi Sınıflandırması, IUPAC sınıflandırmasıdır.

Şekil

Buluş şimdi buluşun kapsamının söz konusu şeklin yapılandırmalarıyla sınırlandırılması amaçlanmadan ekli Şekil 1 ile açıklanmaktadır.

Şekil 1'de yağ asitlerinden veya karbonhidratlardan elde edilen aldehitleri ve/veya ketonları içeren besleme stoğu akıntısı (2) ve bir hidrojen akıntısı (3) çift bağların isteğe bağlı ön hidrojenasyonu için bir ön hidrojenasyon reaktörüne (20) beslenmektedir. Ön

hidrojenasyon reaktöründe (20) resirküle edilecek olan daha hafif ürün fraksiyonunun (102) bir kısmı veya bir başka hidrokarbon akıntısı (201) beslemeyi seyreltmek üzere isteğe bağlı olarak katılabilmektedir. Seyreltici akıntısı (202) resirküle edilen akıntıyı (102) veya hidrokarbon akıntısını (201) veya bunların bir karışımını içermektedir. Söz konusu ön hidrojenasyon reaktöründen (20) doymuş aldehit ve/veya keton ürünü akıntı (21) olarak bir aldol kondensasyon reaktörüne (30) aktarılmaktadır. Alternatif olarak sentetik olarak üretilen aldehitler gibi diğer aldehitler (5) ya tek başına ya da yukarıdaki aldehitlerle kombinasyon halinde prosese beslenebilmektedir. Hidroksi karbonil bileşiği veya aldol kondensasyon reaktöründen (30) gelen ürün olarak elde edilen tercihen alfa,beta-doymamış karbonil bileşiği akıntı (31) olarak aktarılırken, hidrojen akıntı (3) olarak HDO reaktörüne (40) aktarılmaktadır. Alternatif olarak hala akıntıda (31) mevcut olan kondensasyon reaksiyonunda kondense olmamış olan bileşenler, örneğin bir damıtma ünitesinde (60) damıtma yoluyla ayrılabilmektedir ve bunu aldol kondensasyon reaktörüne (30) akıntı (61) olarak resirkülasyon takip etmektedir. Kondense olan bileşenler HDO reaktörüne (40) akıntı (62) olarak aktarılmaktadır. HDO adımından gelen dallanmış parafinik ürün istenmeyen katışkıların uzaklaştırılması için akıntı (41) olarak sıyırıcıya (70) aktarılmaktadır. Ardından parafinik ürün akıntısı (71) ve hidrojen akıntısı (3) hidroizomerizasyon reaktörüne (80) beslenmektedir; söz konusu reaktör ayrıca isteğe bağlı olarak bir seyrelticiyi (202) almaktadır. Hidroizomerizasyondan (80) sonra dallanmış parafinler (81) bir hidrojen akıntısı (3) kullanılarak isteğe bağlı olarak son işleme (90) tabi tutulabilmektedir ve ardından ürün bir damıtma ve/veya ayırma ünitesine (100) akıntı (91) olarak aktarılabilmektedir. Söz konusu damıtma ve/veya ayırma ünitesinde (100) farklı sıcaklık aralıklarında kaynayan ve/veya özel uygulamalara yönelik olan ürün bileşenleri; gazlar (104), benzin (101), dizel (102) ve baz yağ (103) olarak ayrılmaktadır.

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

Şaşırtıcı bir şekilde, dallanmış doymuş yüksek kaliteli baz yağların, heteroatomlar içeren aldehitlerin ve/veya ketonların bir aldol kondensasyon reaksiyonunu, bir hidrodeoksijenasyon reaksiyonu ve bir izomerizasyon reaksiyonu içeren buluşa göre prosesle elde edildiği görülmüştür. Buluşun prosesinde özellikle biyolojik kökenli aldehitlerin ve/veya ketonların bir aldol kondensasyon reaksiyonu hidrodeoksijenasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarıyla birlikte, doymuş baz yağların yenilikçi bir şekilde üretimi için kullanılabilmektedir.

Aldol kondensasyon reaksiyonu adımında, besleme stoğunun hidrokarbon zincirinin uzunluğu, molekülün temel yapısında yalnızca karbon-karbon bağlarının bırakılacağı şekilde artırılmaktadır. Bu aldehit veya keton molekülü bu haliyle baz yağ için uygun değildir ve dolayısıyla karbonil grubunda var olan oksijen uzaklaştırılmak zorundadır ve düşük sıcaklık özellikleri, örneğin molekül yapısına kısa dallar oluşturularak iyileştirilmek zorundadır. Ayrıca proses isteğe bağlı olarak ürünün bir ön hidrojenasyon adımını, resirkülasyon ve son işlem adımlarını içerebilmektedir.

Baz yağ üretimine yönelik besleme stoğu olarak özellikle biyolojik kökenli olmak üzere aldehitler ve/veya ketonlar kullanıldığında, temel yapıda yalnızca karbon-karbon bağları olan moleküllerin elde edilmesi için hidrokarbon zincirlerinin uzunluğunun artırılması gerekmektedir. Buluşa göre bu, aldehitlerin veya ketonların birbiriyle reaksiyona girmelerine imkan verilerek, böylece molekülde karbon-karbon bağları üretilerek sağlanmaktadır. Hidrokarbon zincir uzunluğu artmış olan buluşun ürünlerinin yapısında bir aldehit grubu, uzun ana hidrokarbon zincirinin ortasındaki bir -CH2- grubuna bağlanmaktadır. Ketonlar aynı kondensasyon reaksiyonunda besleme stoğu olarak kullanılırsa, şema (I)'de gösterildiği gibi bu dalların birinde dört daha uzun hidrokarbon zinciri ve bir keton grubu vardır. Tarif edilen iki reaksiyonun kombinasyonları da mümkündür. Besleme stoklarının aldehitleri ve ketonları da iki veya birkaç fonksiyonel karbonil grubu içerebilmektedir, böylece ürünün yapısında birkaç dallanan bölge elde edilmektedir.

Buluşun prosesinde karbon sayısı C1-C40 olan aldehitler, tercihen primer doymuş aldehitler ve/veya karbon sayısı C3-C79 olan ketonlar kondensasyon adımında birbiriyle reaksiyona girmektedir. Böylece besleme stoğunun hidrokarbon zincir uzunluğu artırılabilmektedir ve baz yağın karbon sayısına ulaşmaktadır. Daha kısa zincirleri olan aldehitler ve/veya ketonlar da kullanılabilmektedir, böylece C12-C24 arasında değişen yağ aldehitlerinin tipik karbon sayısına veya ketonlar için tipik olan C23-C47 arasında değişen karbon sayısına göre daha az karbon sayısı ile ürünün molekül ağırlığında artış sağlanmaktadır, bu da baz yağ bileşiklerinden daha hafif bileşiklerin üretilmesini sağlamaktadır. Benzer şekilde, hidrokarbon zincirinin uzatılması için iki veya daha fazla fonksiyonel karbonil grubu olan aldehitler ve/veya ketonlar kullanılabilmektedir. Söz konusu kısa zincirli ve/veya iki veya daha fazla fonksiyonel grubu olan aldehitler, sentetik olabilmekte ve/veya doğal malzemelerden elde edilebilmektedir.

Buluşun prosesinde heteroatomlar bir hidrodeoksijenasyon adımındaki aldol kondensasyon reaksiyonu ürününden uzaklaştırılarak, karbonil oksijeni su formunda serbest bırakılmaktadır. İlaveten herhangi bir diğer oksijen, azot ve kükürt bileşiği eş zamanlı olarak uzaklaştırılmaktadır. Ürün olarak zincirin ortasında dalları olan doymuş dallanmış hidrokarbonlar elde edilmektedir.

Hidrodeoksijenasyon adımında elde edilen ürün (ağırlıklı olarak parafinler) hidroizomerizasyona tabi tutulmaktadır. Hidroizomerizasyonda moleküllerin dallanmış olmayan hidrokarbon zincirleri izomerize edilmektedir, böylece düşük sıcaklık özelliklerini iyileştirmek için bazı daha kısa dallar içermektedirler. Hidroizomerizasyon adımını takiben ürünün oksitlenme kararlılığı, isteğe bağlı bir son işlem muamelesi kullanılarak iyileştirilebilmektedir. İlaveten, isteğe bağlı bir vaks giderme işlemi, son işlemden önce veya sonra gerçekleştirilebilmektedir.

Dizel sınıfı daha kısa zincirli dallanmış parafinler proseste yan ürünler olarak üretilmektedir.

Besleme stoğu

Prosesin besleme stokları, C1-C40 aldehitlerden, C3-C79 ketonlardan ve C2-C40 hidroksi aldehitlerden ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen en az bir aldehit veya keton içermektedir. Hem sentetik hem de biyolojik kökenli aldehitler ve ketonlar besleme stoğu olarak kullanılabilmektedir. İsteğe bağlı olarak tekniğin bilinen durumuna ait bir veya birden fazla saflaştırma ve/veya koşullandırma adımına tabi tutulan, tercihen biyolojik kökenli olan C4-C24 yağ asitleri, C3-C47 ketonlar ve C4-C24 hidroksi aldehitler tercihen kullanılmaktadır. Koşullandırma adımları örneğin yağ asitlerinin üretilmesi için hidrolizi, bir alkolle veya asitle transesterifikasyonu, yağ asidi alkil esterlerinin üretimi için esterifikasyonu, alkol sağlamak için yağ asitlerinin veya yağ asit alkil esterlerinin indirgenmesini ve aldehitler sağlamak için alkollerin indirgenmesini veya ketonlar sağlamak için yağ asitlerinin veya yağ asidi alkil esterlerinin ketonizasyonunu kapsamaktadır.

Aldehitler ve ketonlar, alanda bilinen herhangi bir yöntemle üretilebilmektedir. Aldehitler ve ketonlar tercihen bitkilerden, hayvanlardan ve balıklardan elde edilen biyolojik kökenli başlangıç malzemelerinden üretilmekte ve bitkisel yağlar, bitkisel vakslar, bitkisel katı yağlar, hayvansal yağlar, hayvansal katı yağlar, hayvansal vakslar,

balık yağları, katı balık yağları ve balık vakslarını içeren gruptan seçilmektedirler. Alg ve böceklerden elde edilen ilgili başlangıç malzemeleri ve ayrıca karbonhidratlardan hazırlanan aldehitlerden ve ketonlardan elde edilen başlangıç malzemeleri de öngörülmektedir.

Biyolojik kökenli başlangıç malzemesi aşağıdakileri içeren gruptan uygun şekilde seçilmektedir:

a) bitkisel katı yağlar, bitkisel yağlar, bitkisel vakslar, hayvansal katı yağlar, hayvansal yağlar, hayvansal vakslar, katı balık yağları, balık yağları, balık vaksları ve

b) serbest yağ asitleri veya bitkisel katı yağlar, bitkisel yağlar, bitkisel vakslar, hayvansal katı yağlar, hayvansal yağlar, hayvansal vakslar, katı balık yağları, balık yağları, balık vakslarından hidroliz, asit transesterifikasyonu veya piroliz reaksiyonları yoluyla elde edilen yağ asitleri ve

c) bitkisel katı yağlar, bitkisel yağlar, bitkisel vakslar, hayvansal katı yağlar, hayvansal yağlar, hayvansal vakslar, katı balık yağları, balık yağları, balık vakslarından transesterifikasyon yoluyla elde edilen esterler ve

d) alkollerin bitki, hayvan ve balık kökenli yağ asitleriyle esterleştirilmesinden elde edilen yağ asidi alkil esterleri ve

e) serbest yağ asitlerinin veya bitkisel katı yağlar, bitkisel yağlar, bitkisel vakslar, hayvansal katı yağlar, hayvansal yağlar, hayvansal vakslar, katı balık yağları, balık yağları, balık vakslarından gelen yağ asitlerinin indirgeme veya hidrojenasyon ürünleri olarak elde edilen alkoller ve aldehitler ve

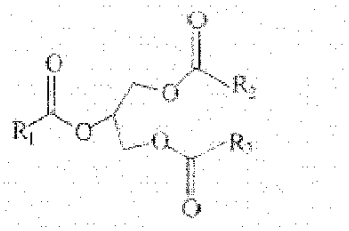
f) serbest yağ asitlerinin, esterlerin, alkollerin veya bitkisel katı yağlar, bitkisel yağlar, bitkisel vakslar, hayvansal katı yağlar, hayvansal yağlar, hayvansal vakslar, katı balık yağları, balık yağları, balık vakslarından elde edilen aldehitlerin ketonizasyon reaksiyonuyla elde edilen ketonlar ve

g) biyolojik kökenli vakslardan hidroliz, transesterleştirme veya piroliz yoluyla elde edilen yağ alkolleri ve

h) atık ve geri dönüştürülmüş gıda sınıfı katı yağlar ve yağlar ve genetik mühendisliği yoluyla elde edilen katı yağlar, yağlar ve vakslar ve

i) söz konusu başlangıç malzemelerinin karışımları.

Bitkisel yağların ve balık yağlarının tipik temel yapısal birimi bir trigliserittir. Trigliserit, aşağıdaki yapıya sahip üç yağ asidi molekülüyle gliserolün bir esteridir:



burada R_1, R_2 ve R_3, C4-C30 hidrokarbon zincirlerini temsil etmektedir. Hidrokarbon zinciri açısından söz konusu yağ asitleri, uzun zincirli dallanmamış karboksilik asitlerdir. Ana hidrokarbon zincir uzunlukları 18 karbondur (C18). C18 yağ asitleri tipik olarak gliserolün orta hidroksil grubuna bağlanmaktadır. Diğer iki hidroksil grubuna bağlı olan yağ asitlerinin tipik olarak eşit karbon sayıları vardır ve karbon sayısı genellikle C14 - C22 arasındadır.

Biyolojik kökenli başlangıç malzemesinin yağ asidi bileşimi, farklı kaynaklardan gelen besleme stokları arasında büyük oranda farklılık gösterebilmektedir. Yağ asitlerinde birkaç çift bağ olabilmesine rağmen bu bağlar konjuge değillerdir, bununla birlikte aralarında en az bir ara -CH2- birimi mevcuttur. Yapılandırma açısından doğal yağ asitlerinin çift bağları *cis* formunda olmakta, bu nedenle hidrojen atomları oldukça sert olan çift bağın aynı tarafında yer almaktadır. Çift bağ sayısı arttıkça genellikle zincirin serbest ucunda yer almaktadırlar. Hidrokarbon zincirlerinin uzunlukları ve çift bağ sayıları, yağ asidinin kaynağı olarak hareket eden çeşitli bitkisel veya hayvansal katı ve sıvı yağlara veya vakslara bağlı olmaktadır. Hayvansal yağlar tipik olarak doymamış yağ asitlerine göre daha fazla doymuş yağ asidi içermektedir. Balık yağı yağ asitleri yüksek miktarlarda çift bağ içermektedir ve hidrokarbon zincirlerinin ortalama uzunluğu, bitkisel yağların ve hayvansal yağların yağ asitlerine kıyasla daha yüksektir.

Biyolojik kökenli başlangıç malzemesinin yağ asidi bileşimi, besleme stoklarının oksitlenme direncini, ısı kararlılığını ve düşük sıcaklık özelliklerini tahmin etmede ve ayrıca aldol kondensasyon reaksiyonuyla elde edilen ürün türlerinin belirlenmesinde

önemli bir rol oynamaktadır. Besleme stoklarında mevcut olan doymamış bileşenler kolaylıkla oligomerizasyona tabi tutulmakta ve ayrıca halka yapıları olan bileşikler oluşturmaktadırlar ve hidrojenasyonu takiben nihai üründe daha fazla oligomerik hidrokarbonlara ve halka yapılı hidrokarbonlara yol açmaktadırlar.

Vakslar esas olarak uzun zincirleri olan alkollerle esterleştirilmiş yağ asitleridir. Ayrıca vakslar değişen miktarlarda parafinler (n-alkanler), ketonlar ve diketonlar, primer ve sekonder alkoller, aldehitler, alkan asitler (yağ asitleri) ve terpenler içermektedir. Bu tür yağ asidi ve alkol zincirlerinin karbon sayısı tipik olarak C12 – C38 arasındadır.

Uygun biyolojik başlangıç malzemelerinin örnekleri arasında Baltık ringası yağı, somon yağı, ringa yağı, tuna yağı, hamsi yağı, sardalya yağı ve uskumru yağı gibi balık yağları; kolza tohumu yağı, kolza yağı, kanola yağı, tall yağı, ayçiçeği tohumu yağı, soya yağı, mısır yağı, kenevir yağı, zeytinyağı, pamuk tohumu yağı, hardal yağı, palmiye yağı, fıstık yağı, hint yağı, jatrofa tohumu yağı, hurma çekirdeği yağı ve Hindistan cevizi yağı gibi bitkisel yağlar yer almaktadır; ayrıca domuz yağı, don yağı ve aynı zamanda atık ve geri dönüştürülmüş gıda sınıfı katı ve sıvı yağlar gibi hayvansal yağlar ve genetik mühendisliği yoluyla üretilen katı yağlar, vakslar ve yağlar da uygun olmaktadır. Katı ve sıvı yağlara ek olarak biyolojik kökenli uygun başlangıç malzemeleri arasında arı balmumu, Çin balmumu (böcek balmumu), gomalak balmumu ve lanolin (yün balmumu) gibi hayvan balmumları ve ayrıca carnauba palmiye balmumu, ouricouri palmiye balmumu, jojoba tohumu yağı, candelilla balmumu, esparto balmumu, Japonya balmumu ve pirinç kepeği yağı gibi bitkisel balmumları yer almaktadır.

Proses biyolojik ve sentetik malzemelerden elde edilen besleme karışımlarının ve gerekirse diğer proseslerle üretilen besleme stoklarının işlenmesi için de kullanılabilmektedir ya da söz konusu proses adımına uygun olan sentetik olarak üretilmiş besleme stokları ek besleme stokları olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca saf sentetik besleme stoklarının kullanılması da düşünülmektedir, ancak bu durumda ürünler yenilenebilir doğal kaynakları baz almamaktadır.

Yağ aldehitlerine ek olarak biyolojik kökenli başlangıç malzemelerinden elde edilen sentetik hidroksi aldehitler veya hidroksi aldehitler de buluşun prosesinde besleme stokları olarak kullanılabilmektedir. Üretilecek olan baz yağın ısıl kararlılığı için tercihen tersiyer karbon içermeyen aldehitler ve/veya ketonlar kullanılmaktadır. Özellikle düşük

sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesi ve daha ağır baz yağlarının üretilmesi için, baz yağların yapısında dallanma bölgeleri elde etmek amacıyla dallanmış ek bileşenler kullanılabilmektedir.

Seyreltici olarak hareket eden hidrokarbonlar, örneğin tercihen biyolojik kökenli dizel sınıfı hidrokarbonlar isteğe bağlı olarak farklı proses adımlarındaki besleme stokları katılabilmektedir. Dizel sınıfı hidrokarbonların kaynama aralığı 150 - 400 °C, tipik olarak 180 - 360 °C'dir.

Proses

Kondensasyon adımı

C1-C40 aldehitlerden, C3-C79 ketonlardan, C2-C40 hidroksi aldehitlerden ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen en az bir bileşen içeren besleme stokları kondensasyon reaksiyonuna tabi tutulmaktadır. Aldehitler ve/veya ketonlar, hidrokarbon akıntısının karbon sayısını önemli ölçüde artırmak üzere yoğunlaştırılmaktadır. Doymuş aldehitler ve ketonlar tercihen besleme stokları olarak kullanılmaktadır. Proseste tercihen aldol kondensasyonu reaksiyonu kullanılmaktadır, böylece dallanmış doymamış aldehitler veya ketonlar elde edilmektedir. Kondensasyonda homojen veya heterojen Sldol kondensasyon katalizörleri kullanılabilmektedir. Na/SiO_2 gibi desteklenen alkali metal katalizörleri heterojen katalizörler olarak bahsedilebilmektedir. Homojen katalizör tercihen örneğin NaOH, KOH veya $Ca(OH)_2$ gibi bir alkali veya bir toprak alkali metal hidroksittir. Reaksiyon sıcaklığı 80 - 400 °C arasındadır, tercihen düşük sıcaklık düşük molekül ağırlıklı besleme stoklarıyla ve daha yüksek sıcaklıklar yüksek molekül ağırlıklı besleme stoklarıyla kullanılmaktadır. İsteğe bağlı olarak alkoller gibi çözücüler kullanılabilmektedir. Reaksiyonda kullanılacak homojen katalizör miktarı ağırlıkça %1-%20, tercihen %1.5-%19 arasında değişmektedir. Alternatif olarak aldol kondensasyonunun reaksiyon koşulları, reaksiyon ürünleri olarak aldoller gibi hidroksi aldehitlerin elde edileceği şekilde ayarlanabilmekte, böylece çift bağların reaksiyonuna dayalı oligomerizasyon en aza indirilebilmektedir. Bu durumda bir sonraki HDO adımında su olarak hidroksil grubunun da uzaklaştırılması zorunludur.

Hidrodeoksijenasyon adımı

Müteakip HDO adımında aldol kondensasyon reaksiyonunda elde edilen ürünlerin heteroatomları uzaklaştırılmaktadır. Buluşa göre prosesin HDO adımında aldol kondensasyon ürünü ve hidrojen gazı, 0.1 - 20 Mpa, tercihen 1 - 15 Mpa arasında bir basınçta ve 100 - 500 °C, tercihen 150 - 350 °C sıcaklıkta reaksiyona sokulmaktadır. HDO adımında periyodik element sisteminde Grup VIII ve/veya VIA'da yer alan bir metali ve alümin ve/veya silika içeren özel katalizörler kullanılabilmektedir. HDO katalizörü tercihen bir desteklenen Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo veya CoMo katalizörüdür; destek aktifleştirilmiş karbon, alümin ve/veya silikadır.

Tercih edilen bir yapılandırmada HDO adımından sonra elde edilen reaksiyon ürünü örneğin buharla sıyırma yoluyla veya hafif hidrokarbonlar, azot veya hidrojen gibi uygun bir gazla saflaştırılmaktadır. Prosesin, hidro izomerizasyon adımından ve/veya son işlem adımından önce olabildiğince verimli şekilde katışkıları ve suyu uzaklaştırması tercih edilmektedir.

Hidroizomerizasyon adımı

HDO ve isteğe bağlı saflaştırma adımından sonra hidroizomerizasyon hidrojen gazının, hidrojene bileşenlerin ve isteğe bağlı parafinik ek beslemenin bir izomerizasyon katalizörü varlığında reaksiyona sokulmasıyla yürütülmektedir. Hidroizomerizasyon adımında basınç 0.1 - 20 MPa arasında, tercihen 1 - 15 Mpa arasında değişmektedir. Sıcaklık 100 – 500 °C arasında, tercihen 200 – 400 °C arasında değişmektedir. Hidroizomerizasyon adımında moleküler elekleri ve örneğin Ni, Pt ve Pd gibi periyodik element sisteminin Grup VIII metallerini içeren özel katalizörler kullanılabilmektedir. Alümin ve/veya silika destek olarak kullanılabilmektedir.

Ön hidrojenasyon adımı

Besleme stoğunun yanı sıra aldol kondensasyon reaksiyonundan elde edilen ürün, olası çift bağları hidrojene etmek ve katalizör aktivitesi esasen yüzeyindeki kömür oluşumu nedeniyle kaybedildiğinden bir sonraki proses adımında kömür oluşumunu azaltmak için ılımlı koşullarda isteğe bağlı ön hidrojenasyon adımına tabi tutulabilmektedir. Ön hidrojenasyon 50 - 400 °C arası sıcaklıklarda, 0.1 - 20 Mpa arasında bir hidrojen basıncında, tercihen 150 - 300 °C arası sıcaklıklarda, 1 - 10 MPa arasında değişen bir

hidrojen basıncında bir hidrojenasyon katalizörü varlığında gerçekleştirilmektedir. Ön hidrojenasyon katalizörü, periyodik element sisteminin Grup VIII ve/veya VIA grubundaki metalleri içermektedir. Ön hidrojenasyon katalizörü tercihen bir desteklenen Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Cu, CuCr, NiMo veya CoMo katalizörüdür; destek, aktifleştirilmiş karbon, alümin ve/veya silikadır.

Vakstan arındırma adımı

Hidroizomerizasyon adımını takiben isteğe bağlı vakstan arındırma adımı katalitik olarak veya çözücü bazlı vakstan arındırma olarak gerçekleştirilebilmektedir. Katalitik vakstan arındırmada hidrojen gazı ve izomerize edilecek bileşen ve ayrıca isteğe bağlı parafinik ek besleme, bir vakstan arındırma katalizörü varlığında reaksiyona girmektedir. Ni, Pt veya Pd gibi periyodik element sisteminin Grup VIII metallerini içeren zeolit katalizörleri kullanılmaktadır. Vakstan arındırma adımında basınç 0.1 - 20 MPa arasında değişmektedir ve sıcaklık 100 - 500 °C arasında olmaktadır.

Çözücü bazlı vakstan arındırma işleminde parafinik vakslar, örneğin metiletil keton ve toluen gibi çözücülerin bir karışımı içinde yağın çözünmesiyle ayrılmaktadır. Proseste çözücü ve besleme ters akım şeklinde aktarılmakta ve böylece karıştırılmaktadır. Yağ (izomerize ürün) ve çözücü karışımı bir soğutma ünitesine gönderilmektedir. Soğutma, parafinik vaksların kristalizasyonuna yol açmaktadır. Soğutma sıcaklığı, ürünün istenen düşük sıcaklık özelliklerine bağlı olmaktadır. Vaks kristalleri karışımdan filtrelenip, tekrar işleme için toplanmaktadır ve çözücü baz yağdan buharlaştırma yoluyla ayrılmaktadır.

Son işlem adımı

Yukarıda elde edilen ürün, çift bağların ve aromatiklerin uzaklaştırılması için isteğe bağlı olarak son işleme tabi tutulabilmektedir. Söz konusu son işlem, bir katalizör varlığında hidrojen kullanılarak gerçekleştirilirse, bu işleme hidroişlem (hydrofinishing) denmektedir; basınç 1 – 20 MPa, tercihen 2 – 15 MPa arasında değişmekte ve sıcaklık 50 - 500 °C, tercihen 200 and 400 °C arasında değişmektedir. Hidroişlemde periyodik element sisteminde Grup VIII'de yer alan metalleri ve alümin ve/veya silika içeren özel katalizörler kullanılabilmektedir. Hidroişlem katalizörü tercihen bir desteklenen Pd, Pt veya Ni katalizörüdür; destek, alümin ve/veya silikadır. Son işlem aynı zamanda kil veya moleküler elek gibi emici malzemeleri kullanarak polar bileşenlerin uzaklaştırılmasıyla da sağlanabilmektedir.

İsteğe bağlı son işlemden sonra ürün, farklı sıcaklık aralıklarında kaynayan ve/veya farklı uygulamalara yönelik olan ürün bileşenlerinin birbirinden ayrıldığı bir damıtma ve/veya ayırma ünitesine aktarılmaktadır.

İstenirse ürün olarak elde edilmiş olan hidrokarbon bileşeni veya başka bir uygun hidrokarbon, dönüştürmeyi ve/veya seçiciliği artırmak ve/veya reaksiyonların ekzotermal yapısını kontrol etmek için aldol kondensasyonu, HDO ve/veya izomerizasyon adımlarında gibi buluşun proseslerinin farklı aşamalarında seyreltici olarak kullanılabilmektedir.

Ön hidrojenasyon, HDO, hidroizomerizasyon ve hidroişlem adımlarında tercihen bir sabit katalizör yataklı reaktör, örneğin tekniğin bilinen durumuna ait damlama yataklı reaktör kullanılmaktadır.

Ürün

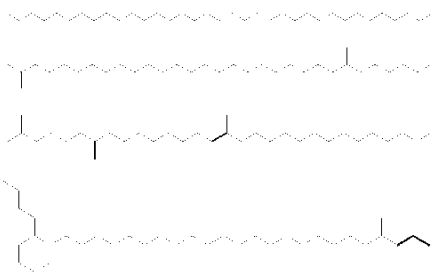
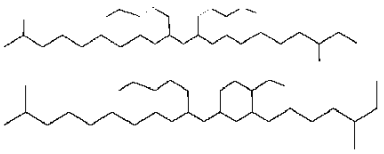
Buluşa göre proses, baz yağ olarak uygun olan, yüksek kaliteli bir dallanmış ve doymuş hidrokarbon bileşenini sağlamaktadır. Baz yağ ürününün mükemmel viskozitesi ve düşük sıcaklık özellikleri vardır. Buluşa göre proses ayrıca dizel yakıt havuzu için uygun olan parafinik hidrokarbon ürününün yan ürünü olarak sağlamaktadır. Dizel bileşeni tipik olarak birtakım kısa karbon-karbon yan dallar içermektedir ve olağanüstü düşük bulutlanma noktasına ve soğuk filtre tıkanma noktasına ancak yine de iyi bir setan numarasına yol açmaktadır. İlaveten bir çözücü, benzin ve/veya benzin bileşeni olmaya uygun olan bir hidrokarbon bileşeni bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Tüm bu ürünler tercihen biyolojik kökenlidir.

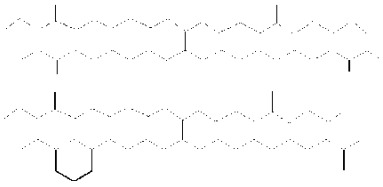
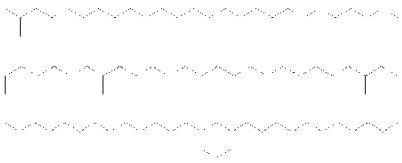
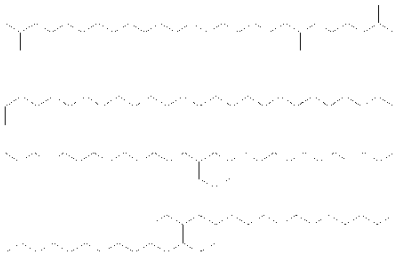
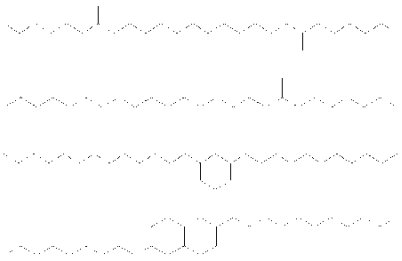
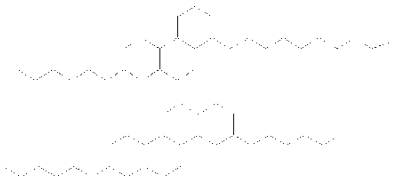
Besleme stoklarının ve tercihen biyolojik başlangıç malzemelerinden elde edilen besleme stoklarının ürün bileşiminde ve damıtma aralığında büyük bir etkisi olmaktadır. Yağ asitlerinden elde edilen besleme stoğu bileşenleri, çeşitli uygulamaların gerekliliklerine göre uyarlanacak, dar karbon sayısı aralığı olan fraksiyonlar elde etmek için damıtma yoluyla fraksiyonlara ayrılabilmektedir. C16, C18, C20 ve C22 hidrokarbon zincirlerine sahip olan besleme stokları için ürünlerin tipik karbon sayısı sırasıyla C32, C36, C40 ve C44'tür. Ürünün damıtma aralığı esas olarak besleme stoğunun hidrokarbon zinciri uzunluğuna bağlı olduğundan dar karbon sayısı aralıkları ve damıtma aralıklarına sahip ürün fraksiyonları elde edilmektedir. Elde edilen dar

damıtma aralıklarına sahip baz yağların, tekniğin bilinen durumuna ait ilgili ürünlere kıyasla oldukça düşük uçuculukları vardır.

Baz yağların karbon sayısı aralıkları oldukça düşüktür ve tipik olarak C12/C14, C14/C16 ve C16/C18 besleme stokları için en fazla 5 karbon genişliğidir. Buluşun prosesiyle üretilen baz yağların en tipik yapıları ve karbon sayısı aralıkları (4-6 cSt/100 °C kinematik viskoziteyle) Tablo 2'de verilmiştir. Karbon sayısı, besleme stoklarının karbon sayısına bağlı olmaktadır. En tipik karbon sayıları koyu olarak gösterilmektedir. Mineral yağlardan elde edilen ve aynı viskozite sınıfına (yaklaşık 4 - 6 cSt/100 °C) ait olan, tekniğin bilinen durumuna ait sentetik hidroizomerize hidrokarbon baz yağları VHVI, GTL ve Yağlı Vaks baz yağlarının tipik yapıları ve karbon sayısı aralıkları (C25-C35) da Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Baz yağların karbon sayıları ve yapıları

Baz yağ	FIMS'e göre karbon sayısı / %	Yapı
1 Aldehitten elde edilenler	C32/C34/**C36** Yaklaşık %90 asiklik bileşen Yaklaşık %10 mononaften	
2 Aldehitten ve ketondan elde edilenler	**C33**/C37/C41/C45 Yaklaşık %90 asiklik bileşen Yaklaşık %10 mononaften	

Baz yağ	FIMS'e göre karbon sayısı / %	Yapı
3 Ketondan elde edilenler	**C46**/C54/C62/C70 Yaklaşık %90 asiklik bileşen Yaklaşık %10 mononaften	
4 GTL	C25-C35 Yaklaşık %90 asiklik bileşen Yaklaşık %10 mononaften	
5 Yağlı Vaks (SW)	C25-C35 Yaklaşık %70 asiklik bileşen Yaklaşık %25 mononaften Yaklaşık %5 dinaften	
6 VHVI	C25-C35 Yaklaşık %40 asiklik bileşen Yaklaşık %35 mononaften Yaklaşık %15 dinaften Yaklaşık %10 diğer naftenler	 

Tablo 2'de gösterilen baz yağlar aşağıdaki gibi üretilmektedir:

1. Baz yağ, C18 aldehiti içeren besleme stoğunun aldol kondensasyonu, hidrojenasyonu ve hidroizomerizasyonuyla elde edilmektedir.

2. Baz yağ, C23 ketonu ve C5 aldehitleri içeren besleme stoğunun aldol kondensasyonu, hidrojenasyonu ve hidroizomerizasyonuyla elde edilmektedir.

3. Baz yağ, C23 ketonu içeren besleme stoğunun aldol kondensasyonu, hidrojenasyonu ve hidroizomerizasyonuyla elde edilmektedir.

4. GTL, Fischer-Tropsch vakslı fraksiyonunun bir izomerizasyon ürünüdür.

5. SW, mineral yağdan elde edilen Yağlı Vaksın vakslı fraksiyonunun bir izomerizasyon ürünüdür.

6. VHVI, mineral yağdan elde edilmiş bir hidrokraklanmış ve izomerize baz yağdır.

Doymuş hidrokarbonlar aşağıdaki gibi alan iyonizasyon kütle spektrometresi (FIMS) yoluyla karbon ve hidrojen atomlarına göre sınıflandırılmaktadır:

1	C(n).H(2n+2)	parafinler
2	C(n).H(2n)	mononaftenler
3	C(n).H(2n-2)	dinaftenler
4	C(n).H(2n-4)	trinaftenler
5	C(n).H(2n-6)	tetranaftenler
6	C(n).H(2n-8)	pentanaftenler

Tablo 2'de yüzdeler (FIMS'e göre, %) söz konusu yönteme göre belirlenmiş bileşik gruplarına atıfta bulunmaktadır.

Farklı hidrokarbon zincir uzunlukları olan besleme stokları ve aldol kondensasyon reaksiyonu kullanılarak, ürünlerin molekül kütleleri farklı uygulamalar için gereken viskozite aralıklarına ulaşmak için artırılabilmektedir. Kondensasyon reaksiyonunda besleme stoklarının hidrokarbon zincirinin uzunluğu artmaktadır. Böylece daha kısa zincirleri olan besleme stoklarından çözücüler, benzin ve dizel yakıtlar gibi daha hafif hidrokarbon ürünlerinin ve daha uzun zincirleri olan besleme stoklarından baz yağların üretilmesi mümkün olmaktadır.

Molekül yapısı açısından elde edilen baz yağlar, Tablo 2'den görülebileceği gibi tekniğin bilinen durumuna ait ürünlerden farklılık göstermektedir. Besleme bileşikleri olarak aldehitleri kullanan buluşa göre prosesle elde edilen ürün, ana hidrokarbon zincirinin ortasında bir metil dalı içermektedir (Tablo 2'de yapı 1). Ürün, tipik olarak zincirlerinin yalnızca uçlarında dalları olan tekniğin bilinen durumuna ait GTL ve SW izomerizasyon ürünlerinden (Tablo 2'de yapı 4 ve 5) farklılık göstermektedir. Aldehitler ve ketonlar besleme bileşikleri olarak kullanılırsa, buluşun prosesiyle elde edilen ürünün tekniğin bilinen durumuna ait ürünlere kıyasla oldukça daha uzun yan zincirleri olmaktadır (Tablo 2'de yapı 4 ve 5). Ve son olarak besleme bileşikleri olarak ketonlar kullanılırsa, buluşun prosesiyle elde edilen ürünün tekniğin bilinen durumuna ait ürünlere kıyasla çok daha uzun yan zincirleri olmaktadır (Tablo 2'de yapı 4 ve 5).

Hidrokarbon zincirinin ortasında yer alan dallar, akma noktasını zincirin uçlarında olanlara göre önemli ölçüde daha çok düşürmektedirler. Dalların konumunun yanı sıra sayısı da akma noktasını etkilemekte ve bu, artan dallanmayla düşmektedir, ancak beraberinde aynı zamanda viskozite indeksi de düşmektedir. Bu doğrultuda hem akma noktası hem de viskozite indeksi için elverişli olacak şekilde dal sayısı sınırlandırılmalıdır. Aldol kondensasyon reaksiyonundan parafinik vaksın izomerizasyonuyla elde edilen ürünün (Tablo 2'de yapı 1-3) hidrokarbon bileşeninin uçlarında metil dalları ve hidrokarbon zinciri içinde daha az bir derecede etil dalları ve ayrıca ana hidrokarbon zincirinin ortasında bir dalı veya dalları vardır.

Viskozite indeksi ve akma noktası arasında optimum bir ilişki vardır; ana hidrokarbon zinciri yalnızca birkaç dal içermektedir. Bu doğrultuda akma noktasını iyileştirmek için birkaç dalı olan parafin, tekniğin bilinen durumuna ait dallardan tamamen arınık olan parafinik vakslara kıyasla HDO adımından sonra buluşun prosesinde daha az izomerizasyon gerektirmektedir. Tipik olarak elde edilen ürünler, 30'dan fazla karbon

atomu içeren izomerize moleküllerin görece yüksek oranlarını içermektedirler. Bu tür dallanmış yüksek molekül ağırlıklı bileşikler, akma noktası - 20 °C altında olsa bile tipik olarak yüksek viskozite indeksleri (VI) de sergilemektedir.

Elde edilen baz yağ, en az C18 karbon sayısı olan dallanmış hidrokarbonlar içermektedir ve ağırlıkça en az %90, tercihen en az %95 ve özellikle tercihen en az %97 doymuş hidrokarbon (GC) içermektedir. Baz tercihen biyolojik kökenlidir ve biyolojik kökenli başlangıç malzemelerinden üretilmektedir. Ağırlıkça en fazla %15, tercihen ağırlıkça en fazla %10 ve özellikle tercihen en fazla %5 mononaften (FIMS) içermektedir. Ağırlıkça en fazla %1, tercihen ağırlıkça en fazla %0.5 ve özellikle tercihen en fazla %0.1 kaynaşık dinaften ve polinaften (FIMS) içermektedir.

Elde edilen baz yağlar için viskozite indeksi 120'den fazla, tercihen en az 130 ve özellikle tercihen en az 140'tır (ASTM D 2270) ve akma noktası -9 °C'den az, tercihen - 12 °C'den az ve özellikle tercihen - 15 °C'den azdır (ASTM D 5950).

Elde edilen baz yağların karbon sayısı aralığı genişliği 5 karbondan fazla, tercihen 3 karbondan fazla ve özellikle tercihen 1 karbondan fazla değildir (FIMS). Ağırlıkça en az %60, tercihen ağırlıkça en az %75 ve özellikle tercihen en az %90 doymuş hidrokarbon, belirtilen karbon sayısı aralığı (en fazla 5, vb.) dahilindedir. Elde edilen baz yağların damıtma aralığı 150 °C'den fazla, tercihen 100 °C'den fazla ve özellikle tercihen 70 °C'den fazla değildir (ASTM D 2887 yöntemine göre belirlenmektedir, damıtma noktaları D10 ve D90).

Elde edilen baz yağların kükürt içeriği 300 ppm'den az, tercihen 50 ppm'den az ve özellikle tercihen 1 ppm'den azdır (ASTM D 3120).

Elde edilen baz yağların azot içeriği 100 ppm'den az, tercihen 10 ppm'den az ve özellikle tercihen 1 ppm'den azdır (ASTM D 4629).

Baz yağ veya baz yağ bileşiği için ürünün uçuculuğu, KV100 değeri 3 cSt - 8 cSt olacak şekilde, DIN 51581-2 (ASTM D 2887 GC damıtmaya dayalı Matematiksel Noack yöntemi) yöntemiyle belirlendiği üzere ağırlıkça $\%2271.2*(KV100)^{-3.5373}$'ten fazla değildir.

Biyolojik başlangıç malzemelerini baz alan elde edilen baz yağlar, yenilenebilir ham maddelerin kullanımının göstergesi sayılabilecek karbon ^{14}C izotopunu içermektedir.

Tamamen biyolojik kökenli olan, üründeki toplam karbon içeriğinin tipik ^{14}C izotop içeriği (oranı) en az %100'dür. Karbon ^{14}C izotop içeriği, 1950 yılındaki (ASTM D 6866) atmosferdeki radyoaktif karbon (karbon ^{14}C izotopu) içeriği temelinde belirlenmiştir. Elde edilen baz yağın ^{14}C izotop içeriği, diğer bileşenlerin yanı sıra biyolojik bileşenlerin ürün işlemede kullanıldığı durumlarda daha düşük olmaktadır, öte yandan söz konusu içerik %50'den fazla, tercihen %90'dan fazla ve özellikle tercihen %99'dan fazladır. Böylece biyolojik kökenli baz yağın düşük miktarları bile hidrokarbon baz yağların diğer türlerinde saptanabilmektedir.

Buluşun avantajları

Buluşun prosesi özellikle, heteroatomlar içeren biyolojik kökenli yenilenebilir başlangıç malzemelerinin, yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilen baz yağların ve aynı zamanda yan ürünler olarak dizel ve benzin bileşenlerinin üretilmesi için kullanılmasına imkan vermektedir. Geleneksel ham petrole ek olarak, buluşa göre yüksek kaliteli dallanmış parafinik baz yağlar için tamamen yeni bir ham madde kaynağı sağlanmaktadır. Ayrıca sera gazı etkisine yol açan karbondioksit emisyonları da yenilenebilir olmayan kaynaklar yerine yenilenebilir ham madde kaynakları kullanılarak azaltılabilmektedir.

Yalnızca karbon ve hidrojen içeren bir baz yağ elde edilmektedir, söz konusu baz yağın nemli koşullardaki kararlılığı, esterleri veya diğer heteroatomları içeren diğer baz yağlardan daha yüksek olmaktadır. Bir parafinik hidrokarbon bileşeni, korozif asitleri oluşturan esterler kadar kolay ayrışmamaktadır. Buluşun prosesi kullanılarak kükürt içermeyen, bir polar olmayan ve tamamen doymuş hidrokarbon bileşeni elde edilmektedir. Oksijen ve besleme stoklarındaki katışkıların heteroatomları HDO adımında uzaklaştırılmaktadır.

İzomerizasyon adımında karbon zinciri dallanmaktadır, böylece düşük sıcaklık özellikleri iyileştirilmektedir, yani akma noktası düşürülmektedir ve düşük sıcaklıklarda filtrelenebilirlik iyileştirilmektedir. Vaks, karıştırma sınırlandırmaları olmadan baz yağ için çok uygun olan bir viskozite indeksine (viskozite-sıcaklık-bağımlılık) sahip olan yağlı hidrokarbona dönüştürülmektedir ve ayrıca yağlayıcı katkı maddeleriyle tam uyumludur.

Yüksek hidrojen kısmi basıncı ve düşük katışkı seviyeleri tüm proses boyunca korunabilmektedir. Karbonmonoksit, karbondioksit ve su içerikleri böylece HDO

aşamasında veya ayrı bir gaz/sıvı ayırma kabında hafif sıyırmanın, izomerizasyondan önce kalıntı katışkıları uzaklaştırmaya yeterli olacağı derecede düşürülebilmektedir. İsteğe bağlı ön hidrojenasyon adımı aracılığıyla verim iyileştirilebilmekte ve örneğin polimerizasyon, halka oluşumu ve katalizör yüzeyinde kömür oluşumuna yol açan hidrokarbon zincirlerinin çift bağlarının aromatikleştirmesi gibi yan reaksiyonlar ve operasyon süresi azaltılabilmektedir. Ayrıca baz yağların viskozite özellikleri halka oluşumu ve polimerizasyonla değiştirilmektedir.

Buluşun prosesiyle düşük akma noktası olan yüksek kaliteli doymuş baz yağlar üretilebilmektedir, söz konusu baz yağ böylece düşük sıcaklık koşullarında çok yararlı olmaktadır. Ürün tipik olarak kükürt içermemektedir, viskozite indeksi tercihen en az 120 olmaktadır ve bu nedenle Grup III baz yağlarının uygulamalarında da uygun şekilde kullanılabilmektedir.

Karbon sayılarına göre fraksiyonlar halinde damıtılan yağ asitlerinden elde edilen yağ aldehitleri ve ketonlar besleme stokları olarak kullanılabilmektedir. Buluşa göre dar kaynama aralıkları ve farklı fiziksel özellikleri olan dallanmış parafinik baz yağlar bu fraksiyonlardan işlenebilmektedir. Ürünün tipik karbon sayısı aralıkları aşağıdaki gibidir: gaz C1-C4, benzin C5-C10, dizel C11-C26 ve baz yağ en az C18. Tek bir karbon sayısı olan besleme stoğundan üretilen baz yağların damıtma aralığı dar olmaktadır.

Dar damıtma aralığı, ürünün ilk hafif fraksiyonu içermediğini göstermektedir (yani moleküller ortalamadan büyük ölçüde daha hafiftir), bu da ürünün azalan uçuculuğu olarak görülebilmektedir ve pratik uygulamalarda emisyonun azalmasına ve yağlayıcı kullanımının azalmasına yol açmaktadır. Üründe daha ağır bileşenlerden oluşan bir "kuyruk" da bulunmamaktadır (yani moleküller ortalamadan büyük ölçüde daha ağırdır), bu da ürünün mükemmel düşük sıcaklık özelliklerini sağlamaktadır.

Elde edilen baz yağı için karbon sayısı ve damıtma aralığı besleme stoğu bileşimine bağlı olmaktadır. Tekniğin bilinen durumuna ait baz yağlar için damıtma aralığı, istenen kinematik viskoziteye sahip bir fraksiyon elde etmek için ürünün damıtılmasıyla ayarlanmaktadır. Yağlayıcıların, dar karbon sayısı aralıkları ve dolayısıyla dar damıtma aralıkları olan baz yağlar olması tercih edilmektedir. Bu nedenle elde edilen baz yağların bileşimleri, farklı koşullarda benzer şekilde hareket eden benzer büyüklükte moleküller içermektedir.

Elde edilen baz yağın yüksek viskozite indeksi vardır, bu da yüksek fiyatlı Viskozite İndeksi İyileştiricisi (VII) veya diğer bir deyişle Viskozite Modifiye Edici (VM) ihtiyacının önemli oranda azalmasını sağlamaktadır. VII'nın araç motorlarında en yüksek kalıntı miktarına yol açan bir katkı maddesi olduğu yaygın olarak bilinmektedir. Ayrıca VII miktarlarının azalması, önemli maliyet tasarruflarına yol açmaktadır.

Ayrıca baz yağ toksik olmadığından, genellikle konvansiyonel mineral yağ bazlı ürünlerde bulunan kükürtü, azotu veya aromatik bileşikleri içermediğinden, son kullanıcının yağa veya yağ spreyine maruz kaldığı uygulamalarda daha güvenli şekilde kullanılabilmektedir.

Ayrıca elde edilen baz yağın yanıtı antioksidanlar ve akma noktası bastırıcıları için son derece yüksektir ve bu nedenle yağlama yağlarının ömrü daha uzun olmaktadır ve konvansiyonel baz yağları baz alan yağlayıcılara göre daha soğuk ortamda kullanılabilmektedirler.

Elde edilen baz yağ ayrıca daha fazla reaktif ester bazlı olan ürünlere göre kimyasal olarak daha kararlıdır ve oksitlenme direnci yağ asitlerini veya yağ alkolü dimerlerini baz alan baz yağlarınkine veya biyolojik kökenli doymamış yağ asitlerinden üretilen ester bazlı baz yağlarınkine göre daha iyidir.

Esterlere kıyasla elde edilen baz yağı, ham petrolden elde edilen konvansiyonel baz yağlarla, Fischer-Tropsch prosesinden elde edilen baz yağlarla ve hidrokarbon baz yağlarla ve ayrıca yağlayıcı katkı maddeleriyle daha uyumludur. Ayrıca elastomerlerle uyumludur ve bu nedenle modifikasyonlar olmadan modern araç motorlarında kullanılabilmektedir.

Elde edilen baz yağın ek bir avantajı, API grup III baz yağı teknik özelliklerini sağlamasıdır. Dolayısıyla yeni motor testleri yapmaya gerek olmadan aynı değişim kurallarına göre diğer grup III baz yağları gibi motor yağı formülasyonlarında kullanılabilmektedir.

Elde edilen baz yağı tercihen yenilenebilir doğal kaynakları baz almaktadır. Buluşun prosesinin başlangıç malzemeleri tüm dünyada mevcuttur ve ayrıca prosesin kullanımı örneğin GTL teknolojisinin aksine önemli ilk yatırımlarla sınırlandırılmamaktadır.

Buluş konusu prosesin ürünleri, kullanım ve bertaraf açısından nötr olan karbondioksittir, yani fosil başlangıç malzemelerinden elde edilen ürünlerin aksine atmosferin karbondioksit yükünü artırmayacaklardır.

Buluşa göre prosesle üretilen hidrokarbon bileşeninde ana hidrokarbon zincirinin ortasında en az bir metil dalı bulunmaktadır. C5-C13 besleme stoklarından üretilen dizel sınıfı en az bir metil dalı olan bu tür C11-C26 hidrokarbonlarının üstün düşük sıcaklık özellikleri vardır, yani düşük sıcaklıklarda bile sıvıdırlar; bulutlanma noktası düşüktür. Diğer yandan daha ağır C26-C40 hidrokarbon bileşenleri ve baz yağ uygulamaları için birden fazla dal gerekmektedir; söz konusu dallar ağırlıklı olarak hidroizomerizasyonla elde edilmektedir.

Buluşa göre prosesle üretilen hidrokarbon bileşenlerinin özellikleri mükemmeldir. Ürünler karıştırma sınırlandırmaları olmadan baz yağlar olarak çok uygundurlar ve ayrıca ürünler yağlayıcı katkı maddeleriyle de uyumludurlar.

Örnekler

Buluş şimdi aşağıdaki örneklerle daha ayrıntılı olarak açıklanacaktır. Öte yandan buluşun örneklerde açıklanan yapılandırmalarla sınırlı olmadığı açıktır. Buluş, buluşun kapsamından ayrılmadan farklı şekillerde de gerçekleştirilebilmektedir.

Örnek 1:

C16 aldehitten bir hidrokarbon bileşeninin hazırlanması

Aldol kondensasyon reaksiyonunda, palmiye yağından elde edilen 200 g C16 yağlı aldehit ve suda çözünmüş 100 g %20 NaOH bir Parr reaktörüne konulmuştur. Karıştırma 250 dev/dk'ya, 250 °C sıcaklığa ve 0.5 MPa basınca ayarlanmıştır. Reaksiyonda serbest kalan suyun giderilmesi için hafif azotla süpürme devam ettirilmiştir. Reaksiyon, yoğunlaşan aldehit miktarı GC analizinde kararlılığa ulaşana kadar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyondan sonra ürün, hidroklorik asitle nötrleştirilmiş, suyla yıkanmış ve kalsiyum klorürle kurutulmuştur.

Bir sonraki HDO adımında, yukarıda elde edilen yoğunlaşan aldehit, bir metil dallanmış parafin elde edilmesi için bir kurutulmuş ve aktifleştirilmiş $NiMo/Al_2O_3$ katalizörü kullanılarak bir yüksek basınçlı Parr reaktöründe hidrojene edilmiştir. Aldehit 340 °C'de,

5 MPa basınç altında, 300 dev/dk hızda karıştırılarak FTIR spektrumunda aldehit piki saptanamayana kadar hidrojene edilmiştir. Elde edilen metil dallanmış C32 parafin vaksının akma noktası 69 °C olmuştur.

Örnek 2:

C23 ketondan ve furfuraldan bir hidrokarbon bileşeninin hazırlanması

Aldol kondensasyon adımında, 14.6 g lauron (hurma çekirdeği yağından elde edilen C23 keton), 150 ml izopropanol ve su içinde 15 ml %10 NaOH karıştırılmış ve 80 °C'de yuvarlak dipli cam şişede 20 dakika süreyle geri akıtılmıştır. 15 g furfural (aldoheksoz şekerinden elde edilen aldehit) katılmış ve geri akış altında ısıtma 5 saat devam ettirilmiştir. Soğutmadan sonra alkol bir döner buharlaştırıcıda buharlaştırılmıştır. Reaksiyon tekrarlanmıştır ve iki sentezin kalıntıları etil asetatta çözünmüştür, buzda soğutulmuştur ve reaksiyona girmemiş lauron soğuk çözeltiden filtrelenmiştir.

Bir sonraki HDO adımında, yukarıda elde edilen kondensasyon ürünü, bir metil dallanmış parafin elde edilmesi için bir kurutulmuş ve aktifleştirilmiş $NiMo/Al_2O_3$ katalizörü kullanılarak bir yüksek basınçlı Parr reaktöründe hidrojene edilmiştir. Aldehit 320 °C'de, 5 MPa basınç altında, 300 dev/dk hızda 5 saat karıştırılarak hidrojene edilmiştir. Elde edilen pentil dallanmış vaksının akma noktası 11 °C olmuştur.

Örnek 3:

Bitkisel yağdan elde edilen ketonlardan bir hidrokarbon bileşeni hazırlanması

Aldol kondensasyon adımında, palmiye yağı yağ asitlerinden elde edilen 10 g C31/C33/C35 keton karışımı ve 2 g NaOH, bir yuvarlak dipli cam şişede karıştırma altında 30 dakika süreyle 400 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Soğutmadan sonra sentez ürünü 50 ml etil asetatta çözünmüş, filtrelenmiş ve seyreltici buharlaştırılmıştır.

Bir sonraki HDO adımında, yukarıda elde edilen kondensasyon ürünü Örnek 2'de olduğu gibi hidrojene edilmiştir. Dallanmış vaksın akma noktası 35 °C olmuştur.

Örnek 4:

Hidroizomerizasyon

Örnek 1'de elde edilmiş olan C32 parafin vaksı, bir indirgenmiş Pt moleküler elek/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak baz yağ sınıfında bir dallanmış parafinin elde edilmesi için bir Parr reaktöründe izomerize edilmiştir. Önceden ısıtılmış parafin, 3 MPa hidrojen basıncı altında ve 340 °C'de, -15 °C'lik bir akma noktası elde edilene kadar izomerize edilmiştir. Son olarak hafif fraksiyonlar üründen indirgenmiş basınç altında damıtılmıştır.

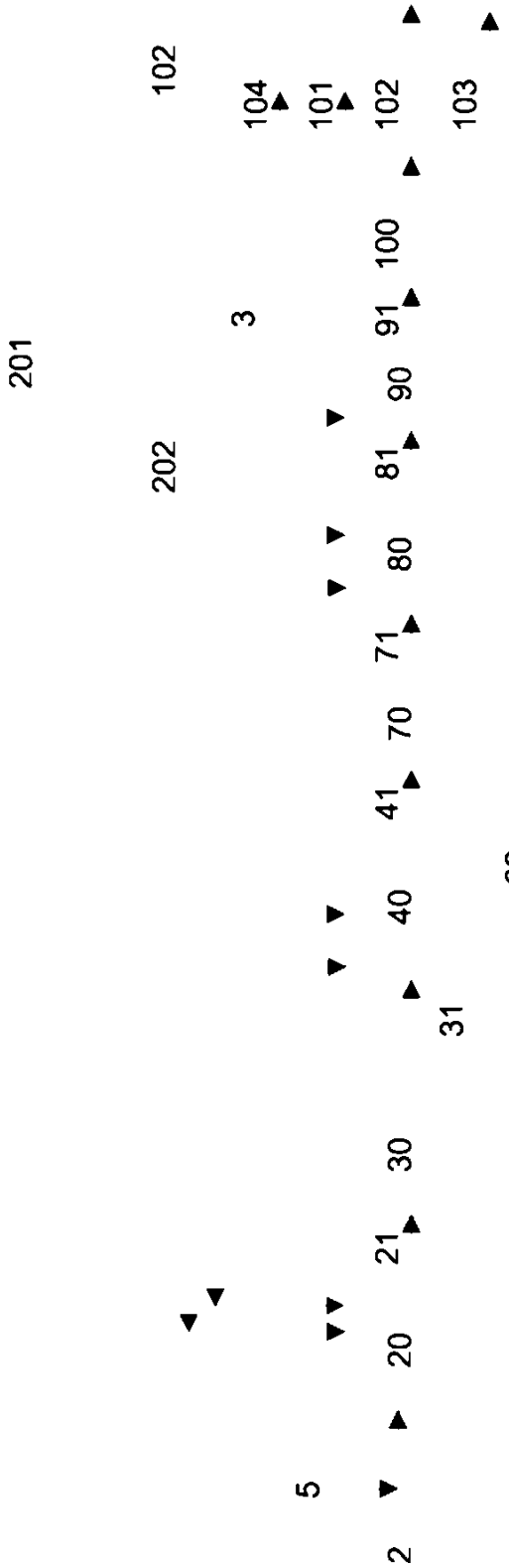
Örnek 4'te elde edilmiş baz yağın özellikleri ve tekniğin bilinen durumuna ait ürünlerin özellikleri aşağıdaki Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Örnek 4'e göre baz yağ ve tekniğin bilinen durumuna ait ürünler.

		Örnek 4	API GpIII VHVI	API GpIII SW	API GpIII GTL
FIMS	Ortalama MW	451	400	397	410
	PARAFİNLER	90	37	72	95
	MONONAFTENLER	9,5	37	24	5
	DİNAFTENLER	0,5	16	3,5	0
	DİĞER NAFTENLER	0	10	0,5	0
Baz yağ özellikleri	PP °C (ASTM D5950)	-26	-18	-21	-21
	VI (ASTM D2270)	145	122	140	139
	KV100 cSt (ASTM D445)	4,3	4,3	4,0	4,1
GC damıtma	D10, °C	390	395	394	
ASTM	D50, °C	444	421	421	
D2887					

		Örnek 4	API GpIII VHVI	API GpIII SW	API GpIII GTL
	D90, °C	455	456	459	
Noack uçuculuğu, ağırlıkça %	(DIN 51581-2)	11,1	13,3	12,5	

C1-C40 aldehitler ve/veya C3-C79 ketonlar, C2-C40 hidroksi aldehitler ve bunların karışımları besleme stokları olarak uygun olmaktadır. Hem sentetik hem de biyolojik kökenli aldehitler ve/veya ketonlar kullanılabilmektedir. İsteğe bağlı olarak tekniğin bilinen durumuna ait bir veya birden fazla saflaştırma ve/veya koşullandırma adımına tabi tutulan biyolojik kökenli C4-C24 yağ aldehitleri ve/veya C7-C47 ketonlar tercihen kullanılmaktadır.


201
202
3
102
104
101
102
103
100
91
90
81
80
71
70
41
40
62
31
60
61
30
21
20
5
2

Şekil 1