

The history, the development and the classification of syntetic detergents are explained briefly and the consumption of soap and detergents are compared in this article.

Tarihçe ve Gelişim :

Tekstil endüstrisinin gelişmesine paralel olarak artan, sert ve asidli sularda yıkama etkisi gösterebilen maddelere duyulan ihtiyaç, yüzece aktif maddelerin üretimini başlıca gaye haline getirmiştir. «Boyar madde» banyolarından evvel elyafın yıkanması işleminde kullanılmak üzere sentetik deterjanların geliştirilmesine çalışılmıştır. Sabun mükemmel bir deterjandır, fakat sert sularda kalsiyum ve magnezyum sabunu halinde çöker; asidli sularda ise sabun parçalanarak serbest yağ asitleri meydana gelir. Tekstil endüstrisinde özellikle asidli «boyar madde» banyoları kullanıldığından, yıkama için sabun kullanılmasının mahzuru açıkça göze çarpar. 1920 yılına kadar, sülfone Türk Kırmızısı yağı elde edilebilen en mükemmel deterjan maddesi olarak kabul edilmiştir. Bu tarihten sonra Alman araştırmacıları, alkil naftalen sülfonatları geliştirmişlerdir. Bu maddenin iyi bir «slatıcı» olmasına rağmen deterjan etkisinin çok az olduğu görülmüştür. 1920 yılından sonraki on yıl içerisinde H. T. Böhme A. G., sülfatlanmış yağ alkollerinin kullanılması fikrini öne sürmüştü ve bu madde «Gardinol» ticari ismi altında tekstil endüstrisinin ihtiyacını karşılamak üzere piyasaya arz edilmiştir. Gardinol, yağ asitlerinin yüksek basınç altında hidrogenasyonu ile elde edilen yağ alkollerinin sülfatlanması ile üretilmekte idi. Bu sıralarda I. G. Farbenindustrie, Hidroksietano sülfonik asidin yağ asidi esterlerini piyasaya çıkardı. Almanya'da bütün çalışmaların gayesi endüstriyel ihtiyaçların karşılanmasından ibaretti. Henüz ev ihtiyacını karşılayacak deterjanların üretimi için bir çalışma yapılmıyordu. 1932 yılında Du Pont ve Procter - Gamble firmaları, Böhme firması ile bir anlaşmaya vararak yağ alkollerini sülfatlarının üretimine başladılar. Du Pont firması sadece endüstriyel ihtiyaçlara cevap vermek ile yetiniyor, Procter - Gamble firması ise ev ihtiyaçlarına en uygun deterjan üretimine çalışıyordu. P - G firmasının 25 yıl evvel müstehlike arz ettiği ilk deterjanın adı «Dreft» idi. Bu madde, yağ alkollerini ile klorosülfonik asidden baç metoduna göre üretilmiş sodyum alkil sülfattan ibaretti. 1937 yılında P-G firması, sülfürik asid ile koko yağından türetilmiş yağ alkollerini (12-18 karbon atomlu yağ alkollerini kullanmak suretiyle baç sistemini sürekli metoda değiştirmiştir. II. Dünya Savaşı içerisinde P-G, firması tarafından sürekli deterjan üretimi metodu üzerinde birçok araştırmalar yapılmakla beraber ana yollarda bir değişim yapılamamıştır. Savaş yıllarında gelişen iki madde, alkilbenzen ve sodyum tripolifosfat,

Sürekli Metod ile Sentetik Deterjan Üretimi

Alaaddin Özkm

deterjanların istikbali üzerinde büyük bir rol oynamıştır. Uripolifosfatlar, deterjanların bileşimine giren başlıca dolgu maddeleri olarak özellikle ağır yıkama işleri için elverişli deterjanların üretimini sağlamıştır. 1946 yılında P-G firması, oleum sülfürik asid kullanarak sürekli metod ile sülfonasyon işlemini geliştirerek deterjan üretiminde yeni ufukların açılmasını temin etmiştir.

Aşağıdaki tabloda, sentetik deterjan tüketimi ile sabun tüketimini mukayese etmeğe imkân veren sayılar görülmektedir.

A.B.D.'de Yıllık Sabun ve Sentetik Deterjan

Tüketimi
(Ton olarak)

	1956	1960
Sıvı sabun	16 944	16 056
Tuvalet sabunu	253 078	288 816
Beyaz çamaşır sabunu	84 010	53 679
Sarı çamaşır sabunu	27 896	24 041
Yaprak sabun (paketli)	30 015	12 113
Yaprak sabun (dökme)	52 981	36 165
Boncuk sabun (paketli)	97 265	50 419
Boncuk sabun (dökme)	45 424	25 739
Yıkama tozları (paketli)	1 916	—
Yıkama tozları (dökme)	7 853	—
Hamur, jel ve toz halinde sabunlar	14 838	9 505
Tıraş sabunu ve krem sabunlar	9529	11461
Diğer cins sabunlar	822	475
Sabun tüketim toplamı :	642 571	529 270
Sıvı deterjanlar	129 828	322 632
Toz deterjanlar	1 215 336	1 332 693
Deterjan tüketim toplamı :	1 345 164	1 655 325

Amerika'da 1962 yılında fert başına yıllık «sen-det» tüketimi 10.5 kg.a erişmiştir. Planlı

kalkınma devresine girmiş bulunan Türkiye'mizde de I. Beş Yıllık Kalkınma Planının tatbikatından olarak petrol rafineri tesisleri yakınında kurulacak petro-kimya sanayii sayesinde kısa zamanda sentetik yıkama maddeleri üretiminde büyük bir artış görülecektir.

Deterjanların sınıflandırılması :

Sentetik deterjanlar (Sen-det) başlıca üç sınıfa ayrılabilir :

1. Aniyon aktif maddeler.
2. Katyon aktif maddeler.
3. İyonlaşmayan maddeler.

1. sınıfa giren alkil aril sülfonat tipi deterjanlara örnek olarak «Nacconal NR» ve «Santomers - 1» gösterilebilir. Beyaz bir toz halinde olan birinci deterjan benzen sülfonatin sodyum tuzudur. Benzen halkasına uzun bir alifatik hidrokarbon zinciri bağlanmıştır. Bu deterjan aşağıda kısaca anlatılan şekilde üretilir :

Tercihan 12-16 karbon atomlu bir alifatik hidrokarbon karışımı evvelâ klorlandırılır. Klorlandırılmış olan bu hidrokarbon, susuz alüminyum klorür yardımı ile «Friedel-Crafts» sentezine uygun olarak benzen halkası ile birleştirilir. Reaksiyon sonucu meydana gelen klorlu hidrojen uzaklaştırılır. Bu «Alkilat», damıtma sureti ile saflaştırılır ve sülfolanır. Moleküle bir tek sülfonik grubun katılması tercih edilir. Sülfolanmış ürün ve asid kalıntısı sodyum karbonat ile nötrleştirilerek «sodyum alkil benzen sülfonat» ve sodyum sülfat elde edilir. Sodyum sülfat muhtevası, toplu katı madde miktarının % 55-65 i kadar olacak şekilde sonradan temiz sodyum sülfat ilâvesi ile ayarlanır. Bu çamur kıvamındaki deterjan elde edilir. Püskürtme kurutucuları kullanılırsa boncuk şeklinde deterjan ele geçer. Elde edilen bu ürün mükemmel bir deterjan olup, sadece sıcak suda değil, sabunun çok yavaş olarak temizleme etkisi gösterdiği soğuk sularda bile sür'atli bir temizleme özelliği gösterir. 300 ppm sertlik gösteren sularda bile tesirini kaybetmez.

Sodyum sülfat bir dolgu maddesi olmakla beraber yıkama fonksiyonu üzerinde faydalı bir etki gösterir. «Nacconol» ve diğer alkil aril sülfonat tipi deterjanlar sulu olmayan ortamda da temizleyici etki gösterdiklerinden sabunların çözünmediği kuru temizleme çözeltilerinde kullanılabilir. Aniyon aktif deterjanlara diğer bir örnek olarak uzun karbon zincirli (C₈-C₁₈) yağ alkollerinin sülfatları gösterilebilir. Örnek olarak; «Gardinol» «Duponol WA» v.s. CH₃.(CH₂)₁₀.CH₂.OSO₃.Na bileşim formülü ile gösterilen bu tip deterjanlar doğal yağlardan elde edilen yağ asidlerinin, bakır oksid katalizörünün katalitik etkisi ile yüksek basınç altında hidrogenasyonundan veya metalik sodyum ile düşük basınç altında indirgenmesinden üretilir. «Merpel», «Alrosen PD»

ve «Avitex C» katı toz veya boncuk şeklinde aynı sınıfa ait deterjanlardır. Bu tip deterjanlar sabunla birlikte kullanılabilir, asidli çözeltilerde olduğu kadar alkali çözeltilerde de dayanıklıdır ve 2500 ppm sertlik derecesindeki sularda bile etkisini kaybetmez. Bunlar ve alkil aril tipi deterjanlarda hidrofil grubu negatif yüklüdür, karşısında Na⁺ veya K⁺ dan ibaret bir katyon bulunur.

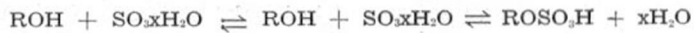
2. sınıfı teşkil eden deterjanlara «İnvert sabun» da denilmektedir. Bunlar «Trimetilsetil amonyum klorür» gibi bileşikler olup, sudaki çözeltilerinde büyük bir katyon grubu karşısında sadece, negatif yüklü klorür iyonu bulunmaktadır. Aynı sınıftan diğer birkaç bileşik şunlardır :

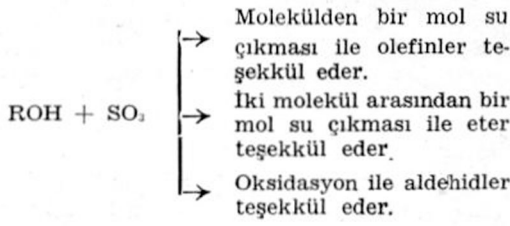
«Triton X-400», «Agent M», «Alsorept» Bunlar başlıca «ıslatici» ve köpük teşkil edici maddelerdir. Asidli ve nötr çözeltilerde tesirlerini kaybetmezler. Sabunlarla ve aniyon aktif sentetik deterjanlarla birlikte kullanılamazlar. «Zephiran» ismi altında satılan bazı invert sabunların bakteri öldürücü tesirleri çok yüksek olduğundan kullanılma alanları sınırlıdır.

3. sınıfa dahil olan yüzeyce aktif maddeler iyonik olmayan «Dietilen glikol stearat» gibi deterjanlardır. İyonlaşmayan hidrofil grubu dolayısı ile sert sularda çözünmeyen sabunların teşekkül etmesi önlenmiştir. Bu sınıftan en uygun deterjanlar pentagliserolun bir molekül yağ asidi ile esterleştirilmesi sureti ile hazırlanır.

Sentetik Deterjan Üretiminde Sürekli Metod:

Sürekli işlemin ticarî alanda uygulanması konusunda P-G. firmasına mensup bilim adamları, kimyasal dengeleri yöneten kanunları dikkatle takip etmişlerdir. Sülfonasyon çok nazik bir problemdir. Şartlar dikkatle kontrol edilerek verim en yüksek seviyeye çıkarılmış ve yan reaksiyonlar en düşük seviyeye indirilmiştir. P-G. içyağında elde edilen 16-18 karbon atomlu yağ alkollerinden alkil sülfat üretimini başarmıştır. Yağ alkollerinin, sodyum alkil sülfat haline çevrilmesi, sülfatasyon ve nötralizasyon olmak üzere iki kademeli bir reaksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Her iki işlem de en elverişli kimyasal reaksiyonların uygulanması ile başarılmıştır. Firma, sülfürik asid, stabilize edilmiş kükürt trioksid, klorosülfonik asid ve oleum sülfürik asid gibi birçok sülfatasyon maddeleri kullanmıştır. P-G. firması sürekli işlemde, elde edilme ve taşınmasındaki kolaylık bakımından oleum sülfürik asidi daha cazip bulmuştur. Oleum sülfürik asid kullanılmasında başlıca şu faydalar sıralanabilir : Sülfürik asidden daha etkilidir, klorosülfonik asidde olduğu gibi klorlu hidrojen gazının açığa çıkma tehlikesi yoktur, kükürt trioksidde olduğu gibi taşınma zorluğu mevcut değildir. Sülfatasyon reaksiyonunda Mono alkil sülfürik asid esterlerinin teşekkül etmesi arzu edilir :

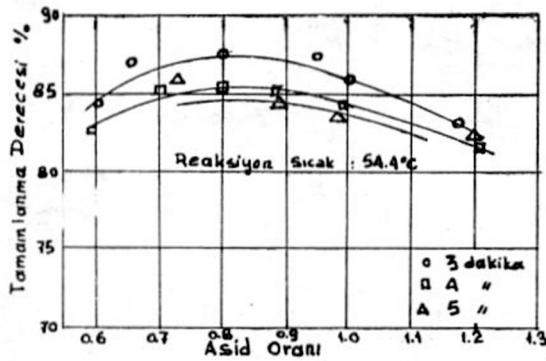




Aldehidlerin ileri derecedeki yükseltgenmesi ile teşekkül eden yağ asitleri de yağ alkolleri ile esterleşebilir. İsoomerizasyon, karbonizasyon ve zincir kesilmesi gibi diğer yan-reaksiyonlar da önemlidir. Reaksiyon zamanının uzaması ve sıcaklığın yükselmesi, olefin, eter ve aldehid teşekkülüne sebep olan yan-reaksiyonları hızlandırır. P-G. firmasının «Deneme İşletmeleri» nde yapılan



birçok çalışmalar neticesinde, sülfatasyon reaksiyonu için en uygun şartlar tesbit edilmiştir. Bu optimum şartlar aşılmaya elde edilen ürün hızla bozunmaktadır. (Şekil-1). Optimum şartlardan uzaklaşıldıkça reaksiyon karışımının dengeye erişmesi de zorlaşmaktadır. Reaksiyonun dengeye eriştiği, karışımın serbest su muhtevasını tayin etmek sureti ile tesbit edilmektedir. Reaksiyon karışımındaki su oranı, sarfedilen SO₂ miktarı ile orantılıdır. Su konsantrasyonunu düşük bir sevi-



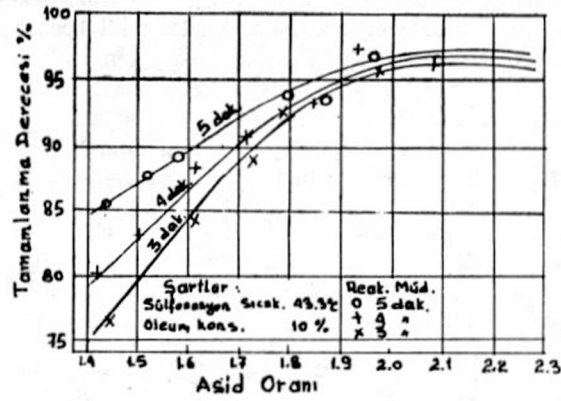
Şekil-1 Sülfatasyon

yede tutabilmek için başlangıçta aşırı miktarda asid kullanılması gerekmektedir. Oleum sülfürik asid, aşırı miktarda asid kullanılması problemini de çözmüştür. Çünkü, kendisi sülfürik aside göre çok az miktarda su ihtiva etmektedir. Böylece aynı sülfatasyon derecesine erişmek için daha az oleum sülfürik asid ile yetinmek mümkün olmaktadır.

Sülfonasyon :

Oleum sülfürik asid, alkilbenzen ile «Alkilbenzen sülfonik asid» vermek üzere birleşir :

Bu reaksiyon tersinir (iki yönlü) değildir ve düzgün bir zaman-sıcaklık grafiği gösterir. (Şekil-2) Bir defa reaksiyon maksimumuna erişilince ne sıcaklık yükselmesi ne de temas müddetinin



Şekil-2 Sülfonasyon

uzaması sülfonasyon derecesi üzerinde bir etki gösterebilir.

Su teşekkülü bir problem ortaya çıkarmaz, fakat kalıntı asid konsantrasyonunun % 95'in üzerinde tutulabilmesi için başlangıçta belirli bir miktar asid aşırısının bulunması gerekmektedir. Zayıf asid konsantrasyonunda reaksiyon çok az derecede cereyan eder veya hiç etmez. Aşırı asid miktarının da çok iyi ayarlanması lazımdır Aksi halde yan-reaksiyonların vukubulması ile renkli bileşikler teşekkül ederek son ürünün renginin koyulaşmasına sebep olabilir.

Disülfonatlar :

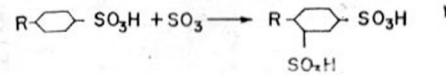
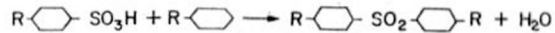
Oleum sülfürik asidin alkil benzen ile uygun şartlarda reaksiyona sokulması ile bu ikinci derecede etkiler sınırlandırılabilir ve son ürünün % 0.1'ine kadar indirilebilir.

Sülfonasyon ve sülfatasyonu takiben, karışım sodyum hidroksid çözeltisi ile nötralleştirilerek sodyum tuzlarına çevrilir :

Sülfürik asidin aşırısı da sodyum sülfat haline çevrilir ve deterjan çamuru içerisinde kalır.

Sürekli Çalışma Sistemi :

Sürekli «Sen-det» üretiminde, işletmenin bü-



tün üniteleri paslanmaz çeliktendir. Özel şekilde yapılmış reaksiyon kamaralarında kimyasal reaksiyonlar vuku bulur. Herbir reaksiyon kamarası, bir karıştırıcı pompadan ve 20 cm. çapında, 1.5 m. uzunluğunda ısı değiştiriciden teşekkül eder. Bu kamaralara, oleum sülfürik asid ile sülfonasyon yapılacak ise alkil benzen, sülfatasyon yapılacak ise yağ alkolleri pompalanır.

Alkil aril sülfonat üretiminde, alkilbenzen ve son ürünün bileşimine göre % 10-25 oranında oleum sülfürik asid, depo tanklarından, 45 kg. alkil benzen'e 45.3-56.6 kg. oleum isabet edecek bir akış hızı ile kamaralara pompalanır. İlk karıştırma kademesinde sıvıların miktarı, özel pom-

palarla ölçülmektedir. Santrifluj pompalarına benzeyen «reaksiyon kamaraları» nda, alkil benzen ve asid karışımı sülfonasyon reaksiyonuna girer. Asid karışımı ısı değiştiricinin soğutma boruları dışında dolanır. Isı iletim katsayısı yüksek olduğundan ufak bir değiştirici kullanılmaktadır. Isı değiştiricinin soğutma borularına verilen su ile çok ekzotermik olan sülfonasyon reaksiyonu kontrol altına alınır. Sıcaklık 49-54°C civarında tutularak, oleum ve alkil benzen reaksiyon kamarasında dolaşıma devam ettirilir. Ara kademe ürünü olarak meydana gelen alkilbenzen sülfonik asid, 20 kısımlık bir miktar kamarada dolaşıma devam ederken 1 kısımlık miktar kamarayı terk edecek tarzda çalışılır. Devreden çıkarılan bu kısım, serpantin şeklinde bir boru sisteminden dolaştırılarak ara reaksiyon kademesinin tamamlanması sağlanır.

% 50-70 lik sodyum hidroksid çözeltisinin ilâve edilecek miktarı otomatik pH kontrol aleti ile ayarlanır. Nötralleşen hamur kıvamındaki madde, kamarada dolaşıma devam ederken, ilâve edilen bir kısım maddeye mukabil 20 kısım miktarındaki hamur devreden çıkarılır. Karışma işlemi, nötralizatör içerisinde ve kostik karıştırma pompasında olmak üzere iki yerde cereyan eder. Kostik karıştırma pompasında, yeni ilâve edilen kostik, pompa içerisinde devretmekte olan yeni det» çamuru, bir «Kraçer» e pompalanır. Burada sonra bu çamur nötralizatöre sevk edilerek orada yeni ilâve edilmiş ara-ürün ile karışır. Makas gibi hareketli levhalar vasıtası ile karışmanın daha iyi olması temin edilir. Bu çamur, nötra-

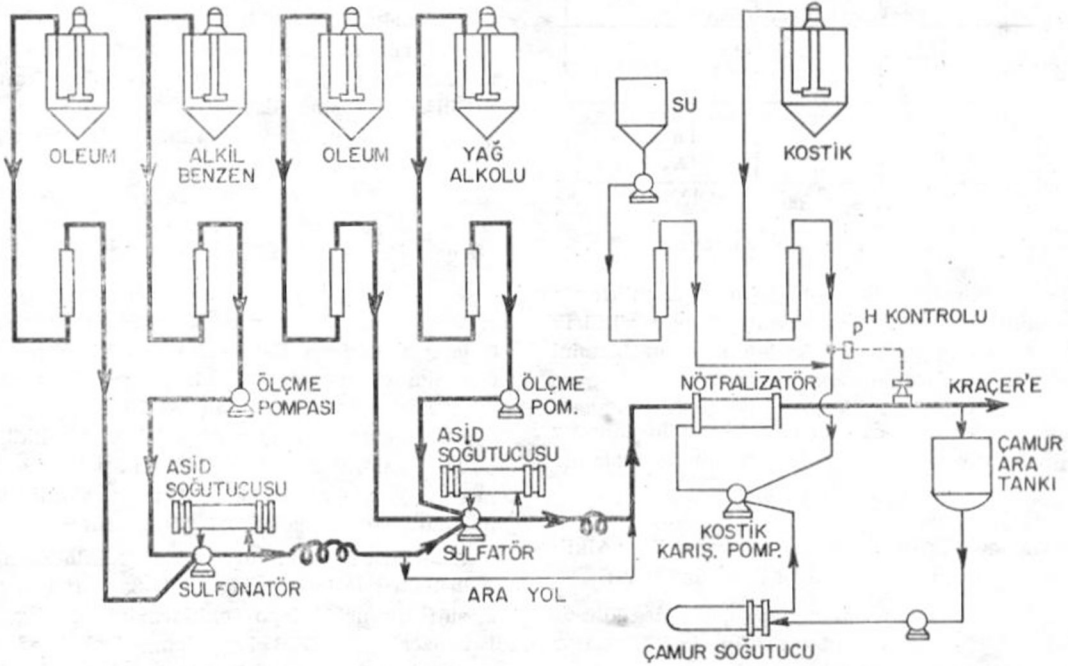


lizatörden taşma tankına geçerek oradan büyük bir ısı değiştiriciye sevk edilir ve nötralizasyon ısısı soğutulur. (1 kg. alkil benzen için 500 Kcal.) Soğutucudan çıkan çamur, nötralleşmenin tamamlanması için tekrar kostik karıştırma pompasına gönderilir.

Nötralleşme işlemi sona erdikten sonra, değişik bileşimde karışımlar halinde olabilen «Sendet» çamuru, bir «Kraçer» e pompalanır. Burada çeşitli dolgu maddeleri uygun formüllere göre ilâve edilir. Bu maddeler, sodyum tripolifosfat, sodyum silikat, sodyum karboksi metil sellüloz ve optik beyazlatıcılardan ibarettir. Ve otomatik bir tartı sistemi ile «Kraçer» e ilâve edilir. Kraçer'de iyi bir karışma temin edildikten sonra deterjan çamuru kraçer'in altında bulunan bir taşma tankına akıtılır ve bir seri yüksek ve alçak basınçlı pompa donatımı ile püskürtücü ile ters akım prensibine göre 200-260°C sıcaklıktaki hava ile kurutulur. Kuru deterjan boncuk şeklinde kulenin tabanında toplanır ve bir iletme şeridi ile otomatik paketleme makinesine taşınır.

Faydalanılan eserler :

1. Modern Chemical Processes (Vol. VI, 1961)
 2. Industrial Chemistry, E. Riegel.
 3. Organic Chemistry, Fieser.
- (Bu yazı, yukarıda zikredilen eserlerden derlenmiş ve Türkçeye çevrilmiştir).



SÜREKLİ METOD İLE DETERJAN ÜRETİMİ ŐEMASI

REFORMİNG'i TANITMA ve Bir REFORMİNG PROSESİ Seçmekte Gözetilen Hususlar

Kimya Yüksek Mühendisi

Nusret Sever

Every indication shows that the octane ratings of motor fuels will continue their steady upward trend. Therefore, each refinery must be equipped to increase the octane numbers of both its regular and premium-grade gasolines. Catalytic reforming is the most useful means for doing this. Future octane requirements must be also considered in the planning of new catalytic reformers.

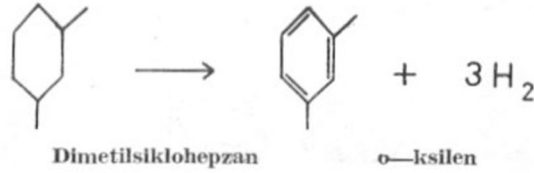
The article shows the factors in selecting a major type of process and makes some little economic comparisons which combines the process factors peculiar to the refinery. Although each refinery situation is different, the scope of such economic comparisons can be illustrated by three cases selected to cover a broad range of feed characteristics, reformer size, and feed and product values.

Oktan derecesinin, halen devamlı olan yükselme meylini, ileride de muhafaza edeceğini halihazır bütün emareler göstermektedir. 1952 yılından 1963 yılına kadar yapılmış neşriyat incelemeleri, bu neticeye vadediyorlar. Reforming Prosesine sahip olmayan bütün rafinerilerin istihsal ettikleri gerek normal, gerek süper kaliteli benzinlerinin oktan derecelerinin yükseltilmesi için bir an evvel Katalitik Reforming ile teçhizatlandırılmaları gerekmektedir.

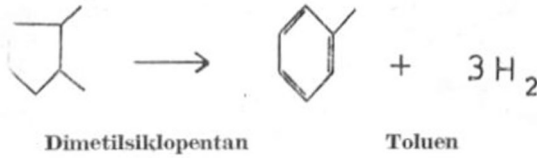
Reforming Prosesi, başlıca, yüksek oktan dereceli, paçallamaya da yarıyabilir, yakıt maddelerinin istihsalı için tatbik edilmektedir, en geniş tatbikatı da bu alandadır. Reforming Prosesindeki kimyevi reaksiyonlardan başlıcaları aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyonlardan birinde aromatik maddeler, meselâ benzen, toluen, ksilenler doğar. Bunlar, oktan dereceleri yüksek ve mahsulde teşekkülleri en fazla istenen maddelerdir, tasfiye edilip saflandırıldıkları takdirde aromatik kimya ve petrokimya için hammadde olurlar. Reforming Prosesi esnasında önemli miktarda hidrojen hasil olur. Bu hidrojenin az bir kısmı, prosesi idame ettirmek için, verimi ve koklaşmağa engel olmak sureti ile katalizatör aktifliğini arttırmak, ve reaktör basıncını ayarlamak gayeleri uğruna kullanılır; geriye kalan kısmı ya rafineri içinde yakıt olarak sarfedilir veya petrokimya için diğer önemli bir hammadde kaynağı olur. Petrol fraksiyonlarından, meselâ ham nafa'tan, zararlı olan kükürdü ayırmanın en iyi yolunun hidrosülfürizasyon yolu olduğu malûmdur; işte bu hidrosülfürizasyon olayı de Reforming hazır bir hidrojen kaynağıdır.

Reforming Prosesindeki reaksiyonlar şunlardır :

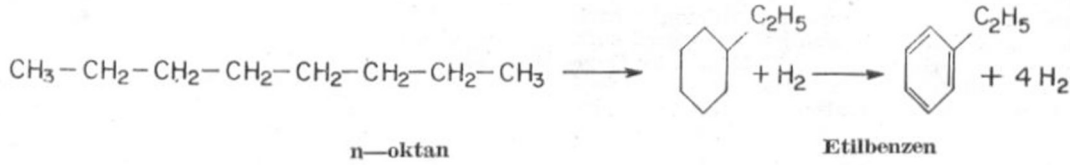
1) C₇ halkalı naftenlerin dehidrojenasyonu reaksiyonu,



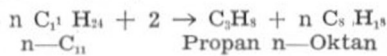
2) Diğer naftenlerin izomerizasyonları ve aromatiklere dehidrojenasyonları reaksiyonu,



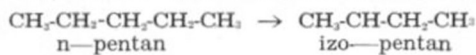
3) Parafinlerin dehidrosiklozasyonu ve müteakiben aromatisasyonu reaksiyonları.



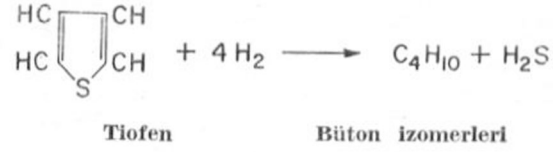
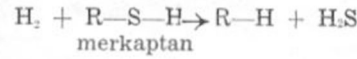
4) Hidrokraking ile küçük moleküllere bölünme reaksiyonu,



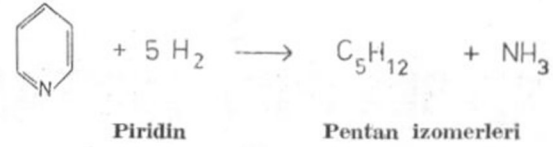
5) Parafinlerin izomerizasyonu reaksiyonu,



6) Desülfürizasyon reaksiyonu,



7) Azot ve oksijenin bileşiklerinden tardı reaksiyonu,



Halen, oktan maksadına matuf 15 ayrı çeşit proses tatbikattadır. Bunlardan bazıları sabit yataktadır, bazıları akışkan katalizatör tekniğini kullanır. Bazıları mahsulden aromatik ayırma yapıp mütebakisini yeniden Reforming'e sokma ve böylelikle verimi arttırmak tekniğini kullanır, meselâ Rexforming'de olduğu gibi.

Reaktörlere girecek şarj, umumiyetle, kükürtlü bileşiklerden kurtarmak için ön ameliyeye yani desülfürizasyona tabi tutulur. Fakat Catforming adlı bir ünite, reaktöre girecek şarjı önceden desülfürizasyona tâbi tutmayıp reform mahsulü olan ve hidrojen havi olduğundan devreye yeniden sokulan gaz kısmındaki kükürtlü-hidrojeni Amin adını verdiği bir tertibat ile ayırma şeklini uygular. Demekki, Catforming'in katalizatörü muayyen bir miktara kadar kükürttten müteessir olmuyor. Bu izahatla katalizatör nevinin ehemmiyetine temasla incelemelerine başlanılmış oluyor.

Reforming için tatbik edilen ilk katalizatör neveleri boksit ve alümin (Al₂O₃) üzerinde molibden oksit (MoO₃) idi. Sonraları platinin bu alandaki eşsiz kıymeti anlaşılıp ve geliştirme çalışmaları o yöne çevrilmişse de molibden ve krom üzerindeki çalışmalar durmamış, 1955 yılında, krom oksit kullanan Thermoform Catalytic Reforming, ve molibden oksit kullanan Orthoforming üniteleri tatbikata konmuşlardır ve elan da bazı

haller için ekonomik netice sağlamaktadırlar.

Aşağıdaki tabloda Katalitik Reforming Proseslerindeki katalizatör neveleri, şekilleri, rejenerasyon nevi, operasyon şartlarının alt ve üst limitleri mukayeseli olarak verilmiştir. Proseslerin yukarıdan aşağıya doğru sırası, o prosese ait ilk ünitenin faaliyete geçtiği tarih sırasını takib ediyor.

Katalitik Prosesler üç gurup içinde tasnifle münakaşa edilebilirler.

- 1) Non-rejeneratif (Rejeneratif olmyan), yüksek basınçlı, platin katalizörlü Reforming.
- 2) Rejeneratif, alçak basınçla çalışır, katalizörü olmyan, akıcı veya hareketli yataklı Reforming.
- 3) Rejeneratif, düşük basınçla çalışır, platin katalizörlü, sabit yataklı Reforming.
- 1) Non-Rejeneratif Platinli Reforming :

Rejeneratif olmyan bu proses, kok teşekkülünü yavaşlatıp katalizator aktifliğini idame ettirmek için yüksek basınçta hidrojen ile çalışır. (Katalitik Reforming reaksiyonları yanında katalitik kraling reaksiyonunun cereyan ettiği hatıra getirilirse, sistemdeki hidrojen basıncı, dolayısıyla konsantrasyonu, ne kadar çok ise parçalanmış hidrokarbonlardan «yükseltgenme ile» elementel karbonun meydana gelişi o kadar zorlaşacaktır, «kütlelerin tesiri kanunu», buna karşılık küçük moleküllü hidrokarbonların teşekkül hızı bir miktar artacaktır, bu husus 1 ve 3 numaralı proseslerin ekonomisi üzerinde rol oynar. Reaksiyon basıncı 34-47 Atm.dir. Katalizator ömrü vasatı üç ay veya daha fazla olarak plânlanır Non-Rejeneratif tabir edilen katalizatorü, rejenerasyona ihtiyaç göstermediği mânasına almamak gerekir. reaktör basıncı yüksek tutulmak suretiyle ömrü azamiye çıkarılmış bu nevi katalizator ergeç reaktörden çıkarılıp ambalajlanarak rejenera edecek firmaya gönderilecektir.

Reforming'i genel bir tanıtımdan sonra proses şeklini seçmekteki mühim faktörleri zikretmek gerekir. Mühim faktörler şunlardır :

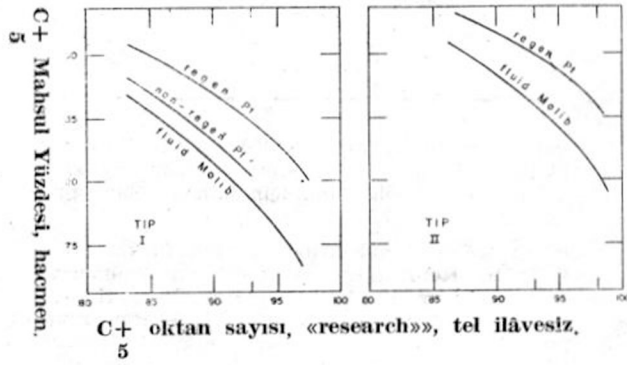
- 1) Ham nafta şarjı karakteristikleri, 2)

Mahsul karakteristiği ve miktarı, 3) Oktan potansiyeli, 4) Proses masrafları, 5) Yatırım miktarı.

1 Şarj bileşim farkı, mahsul farkına sebep olur. Aşağıdaki tabloda Standard Oil Company'nin mukayese için tespit ettiği üç tipik naftanın karakteristikleri veriliyor.

Tip I, vasat naften ve vasat kükürt muhtevalı şarjı; Tip II, yüksek naften muhtevalı şarjı; Tip III, vasat naften ve yüksek kükürt muhtevalı şarjı temsil etmektedir.

Şarjdaki naften miktarı azaldığı parafinin miktarı arttığı zaman mahsulün bileşim farkları da artar. Nafta şarjında kükürt mevcudiyeti non-platinum katalizator için rol oynamaz. Platin katalizatorü için bilhassa fazlaca kükürt havi şarjlarda desülfürizasyonun uygulanması zaruridir. Yüksek kaynama noktalı fraksiyonlarca zengin olan bir şarj yani ağır parafinleri havi bir şarj,



TABLEO : 1

KATALİTİK REFORMING PROSESLERİNİN MUKAYESESİ

	KATALİZATÖR				Operasyon şartları		İlk ünitenin faaliyete geçtiği tarih
	Bileşimi	Şekli	Yatak tipi	Rejenerasyon şekli	Temp. °C	Basınç Atü	
Cycloversion	Boksit	Tanecik	Sabit	Peryodik	510-590	3,4-3,9	Nisan 940
Fixed-Bed Hydroforming	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	»	»	»	590	10	Kasım 940
Platforming	Pt/Al ₂ O ₃	»	»	Yok	480	50	Ekim 949
Catforming	Pt/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	»	»	Bazen	455-590	20-47	Ağustos 952
Fluid Hydroforming	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Toz	Akışkan	Ayrıca	475-505	12,5	Aralık 952
Houdriforming	Pt/.....	Tanecik	Sabit	Bazen	510	20	Kasım 953
Ultraforming	Pt/Al ₂ O ₃	»	»	Peryodik	480-510	12,5-34	Mayıs 954
Sinclair-Baker Kellogg	Pt/Al ₂ O ₃	»	»	»	440-510	12,5-34	Eylül 954
Sovaforming	Pt/.....	»	»	Bazen	Kasım 954
Thermophor Catalyt.	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Boncuk	Hareketli	Ayrıca	510-590	7-12,5	Mart 955
Orthoforming	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Toz	Akışkan	Ayrıca	Nisan 955
Hyperforming	Kobalt/Mo	Tanecik	Hareketli	Ayrıca	465	27	Mayıs 955
Powerforming	Pt/.....	»	Sabit	Peryodik	Femmuz 955
Rexforming	Bak Platf.	Nisan 956
Iso-Plus Reforming	Bak Houdriforming	Nisan 957

ŞARJ KARAKTERİSTİKLERİ

	Tip I	Tip II	Tip III
Gravite, API	55,5	48,1	52,2
Kükürt, ağırlıkça %	0,03	0,02	0,20
ASTM Research O.N. (TEL siz)	44,5	59,4	46,1
ASTM Destilasyonu °C			
İlk kaynama noktası	97	94	94
% 10	114	121	118
% 50	135	152	142
% 90	163	180	184
Son kaynama noktası :	183	201	205
Bileşim, Hacmen %			
Parafinler	50,0	26,0	44,5
Olefinler	0,0	0,0	4,0
Naftenler	41,5	55,5	37,5
Aromatikler	8,5	18,5	14,0

kok teşekkülünü artırır. Kok teşekkülü, non-platinum katalizatör için bir problem değilse de non-rejeneratif platinum için bilhassa bir problemdir.

2) Mahsul miktarındaki ufak farklar bile, Katalitik Reforming proses nevinin seçilmesinde önem arzeder. Platin katalizatör diğerlerine nispetle bütandan ari mahsulün ($C_5 +$ Reformate) miktarını artırır, düşük basınçta (Rejeneratif Plat. prosesi) çalışılınca miktar daha da artar. 80 ilâ 85 oktan derecelerinde çalışıldığı zaman farklar bariz olur, daha yüksek oktan derecelerinde ise farklar çok artar. Tip I şarjı, her üç tip proses için incelenmiştir; Tip II sadece akışkan molibden ve rejeneratif platin için incelenmiştir. Neticeler kâfi fikir veriyor. Tip I şarjı parafin mevcudu fazla olan şarjlara da örnek oluyor. Tip III ten ele geçen mahsul Tip I den alınana oldukça benzemektedir. Aşağıdaki grafiklerde, muayyen oktan derecelerinde proses nevinin mahsul miktarına olan tesiri görülmektedir.

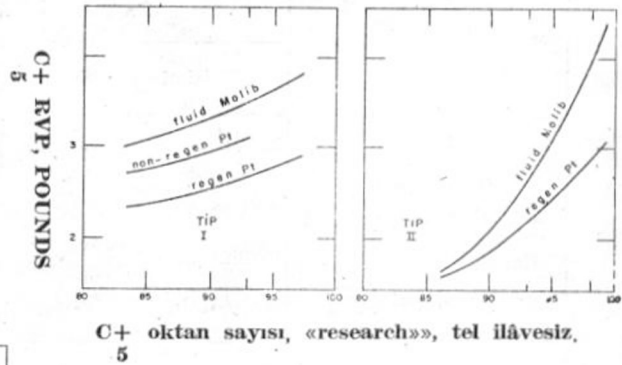
Meselâ Tip I şarjından alınan $C_5 +$ Reformate (karbon sayısı 5 ten az olan hidrokarbonlar hariç, 5 dahil, daha yüksek hidrokarbonları havi şarj) mahsulünün oktan derecesi 93 olarak tesbit edilmiş ise (TEL ilâvesiz - Tetraethyl Lead = Kurşun tetraetil aynı oktan derecesinde rejene-

ratif platinum prosesi, non-rejeneratiften % 4 fazla ve akıcı molibdenen ise % 6 fazla mahsul sağlar.

$C_5 +$ yanında, yan mahsul olarak hasil olan C_4 (Bütan gazı) için mahsul durumu yukarıdaki mütalâanın tersidir. Aşağıdaki grafiklerde buna dair bilgi verilmektedir.

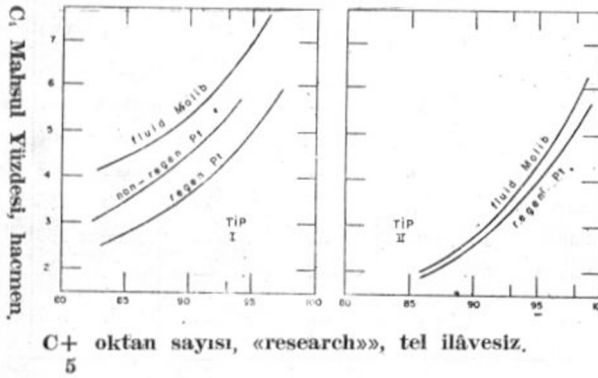
Meselâ, 93 oktan derecesinde Tip I şarjı ile rejeneratif platinum proses nevi, non-rejeneratiften % 1 eksik ve akıcı molibden'den % 2 eksik bütan verir. Tip II şarjı ile çalışılınca prosesler arasındaki maksimum fark % 1 den az olur.

Mahsulün buhar basıncına (RVP = Reid



Vapor Pressure) ait değerler de aşağıdaki grafikte verilmektedir.

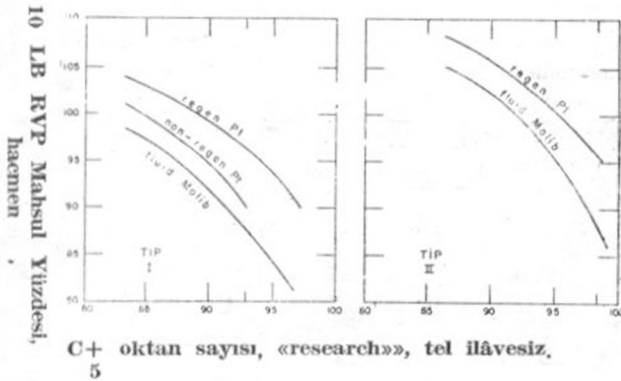
Düşük basınçla çalışıldığından dolayı rejeneratif platinum prosesinde mahsulün bileşimindeki C_5 nisbeti (ham mahsulde basıncı tayin eden başlıca komponent) diğer proses mahsullerindeki C_5 nisbetinden azdır (yukarıda anlatıldığı gibi, düşük hidrojen basıncında çalışıldığından küçük moleküllere bölünme reaksiyonu nisbeten yavaştır), bu sebepten de rejeneratif platinum mahsulünün buhar basıncı diğerlerine nisbetle en azdır.



Reformer'dan çıkan mahsule (C₈ + Reformate) daha sonra, «stabilizer = Stabilizör Kolon'unda», reforming prosesinden ele geçen ve ilâveten (ekseriya reforming'in verdiği bütün yetmez) (katalitik kraking ünitesinden alınan bütün gazı, basınçla ilâve edilir (çözdürülür, absorbe ettirilir), (mamul benzin basıncının 10-Pound-RVP olması gerekir). Mamul benzin miktarının, bu işlem sonucunda arttığı kolayca anlaşılır. Buhar basıncı en az olan rejeneratif platinum mahsulü en çok bütün absorbe eder ve miktarı da diğerlerine nisbetle daha çok artar.

93 oktan derecesinde Tip I şarjı ile rejeneratif platinum, non-rejeneratiften % 6 fazla ve akıcı molibdenen % 8 fazla mamul benzin (10-Pound-RVP) verir. Tip II şarjı ile rejeneratif platinum, akıcı molibden'den % 5 fazla mamul benzin verir. Aşağıdaki grafiklerde bu bilgiler verilmektedir.

Hidrojen miktarına ait rakamlar şöyledir : Tip I şarjının beher varili (Varil = Bbl = 158,97 lit) başına rejeneratif platinumla 1.100 cu.ft (1 M³ şarj için 195 M³ H₂ gazı), non-rejeneratif platinumla 900 cu.ft (1 M³ şarj için 153 M³ H₂ gazı), akıcı molibden ile 700 cu.ft (1 M³ şarj için 125 M³ H₂ gazı) hidrojen hasil olur.



3) Oktan potansiyeli : Bugünün yüksek sıkışmalı otomobil motorlarını verimli olarak çalıştırmak için 90 ilâ 95 oktan dereceli benzin kullanmak zorundayız. Yakın bir gelecekte sıkışma oranının 10 : 1 olması ve oktan derecesinin 100'ü aşması kuvvetle muhtemeldir.

Üç proses nevinin oktan potansiyelleri, katalizatör miktarı ve mahsulle tesbit edilir. Non-rejeneratif platinum prosesi, yüksek oktan derecelerine fazla katalizatöre ihtiyaç olmadan ulaşılır. Rejeneratif platinum birçok şarjlar için, akıcı molibden'den fazla mahsul verir, katıyetle denebilir ki, rejeneratif platinum'un avantajları, yüksek oktan dereceleri için fazladır. Kısaca, non-rejeneratif platinum'un oktan potansiyeli en düşüktür, rejeneratif platinum'un oktan potansiyeli en yüksektir. Yüksek oktan potansiyelli bir proseste, naften miktarı fazla, parafin miktarı az bir şarjla 100 veya daha fazla saf oktan derecesine ulaşılabilir; fakat naften miktarı az, parafin miktarı fazla olan bir şarj için reforming, 90 ilâ 95 saf oktan derecelerinde sınırlıdır. Bundan dolayı, yüksek oktan potansiyelli rejeneratif platinum prosesi, nafteni az parafini çok şarjlar için (güneydoğudaki ekseri petrolerimizin bileşimi bu tiptendir) en avantajlıdır.

4) Proses masrafları : Proses masrafları bağ-

lıca, katalizatör yenilenmesine, operasyon iş masraflarına, bakım vesair masraflara bağlıdır. Bu hususlardan sadece katalizatör yenilenmesine dair olanı tetkik edilecektir; aynı zamanda, platinumlu proses için elzem ilâve proseslerden desülfürizasyon, bu baptaki masrafları arttırır.

Katalizatör yenilenmesi masrafı, prosesler arasında en büyük farkı teşkil eden husustur. Platinum prosesinde yenileme, katalizatör etkisini kaybettiği zaman lüzumlu oluyor. Akıcı molibden prosesinde katalizatör ilâvesi daha ziyade mekanik kayıplardan dolayı lüzumludur. 93 saf oktan dereceli (TEL ilâvesiz) bir mamül için çalışıldığı hallerde non-rejeneratif proses için katalizatör ömrünün, katalizatörün beher Pound'u için 15 ilâ 25 varil arasında olması beklenir, rejeneratif platinum için bu ömür iki mislidir.

İş masrafları, non-rejeneratif platinum için en azdır, zira yapısı en basit olan proses budur. Sırada ondan sonra akıcı molibden gelir. İş masrafları rejeneratif platinum prosesinde en fazladır. Bakım masrafları yönünden non-rejeneratif platinum aynı sebepten dolayı en az'a malolanıdır. Netice olarak denilebilir ki her üç proses nevi arasındaki farklar azdır.

5) Yatırımlar : Üç proses nevi için yapılacak yatırımlar arasında bariz farklar mevcuttur, zira her cins proses için kullanılan takım, birbirlerinden epeyce farklıdır. Non-rejeneratif platinum takımı, maliyeti en az olanıdır. Rejeneratif platinum için maliyet % 10 ilâ % 25 kadar fazladır. Akıcı molibdeninki en fazladır lâkin çok geniş kapasiteli ünitelerde % si azalır. Non-rejeneratif platinum'un ham şarjı desülfürize etmek için ihtiyaç hissettiği ilâve işlemleri (desülfürizasyon - prefractionation) burada da yatırım miktarı yönünden tekrar hatırlamak gerektir.

Pompa ve kompresör maliyetleri, montaj kolaylıkları, planlama, ihtiyaçların temini imkânları, maliyete tesir eden faktörlerdir, fakat her üç proses cinsi için aralarında çok fark olmadığı kabul ediliyor.

Ekonomik Mukayese :

Rafineriye Reforming Prosesi seçilirken rafineriye has ekonomik faktörlerle ameliyelere ait faktörleri birleştirici bir mukayesenin yapılması gerekmektedir. Her rafinerinin şartları farklı olmakla beraber şarj karakteristikleri farklı, eforer boyutları farklı, ham ve mamül değerleri farklı üç hal incelemek suretiyle bir netice çıkarılabilir. Bu üç halia herbiri yukarıda izahı ve münakaşası yapılmış üç şarjdan birini havidir, aynı şarjla da her üç nevi katalizatör üzerinde çalışılmıştır. Akıcı molibden katalizatör nevinin Fluid Hydroforming prosesi, rejeneratif platinum nevinin Ultraforming prosesi temsil ediyor.

Her halde, ASTM 193 ilâ 204°C son kaynama noktalı şarj için hesap yapılmaktadır. Akıcı molibden ve rejeneratif platinum prosesinde en yüksek son kaynama noktalı nafta şarjı kullanılır. Non rejeneratif platinum prosesinde ise katalizatör sarfını azaltmak için (yüksek parafinlerden dolayı kok teşekkülü) en düşük son kaynama noktalı şarj kullanılıyor, 193 ile 204°C aralığındaki ağır nafta fraksiyonu prosese sokulmayıp ya oktan derecesini yükseltmek için termik olarak reform edilir veya kerozin'e (gazyağı) ilâve olunur. Bahsi geçen bu fraksiyon termik olarak

Tablo : 2
MAHSUL ve VASIFLAR

	Tip I			Tip II		Tip III		
	Non - Regen Plat	Akıcı Molibden	Regen Plat.	Akıcı Molibden	Regen Plat	Non - Regen Plat.	Akıcı Molibden	Regen Plat.
Reforming mahsulleri								
Kuru gaz, ağırlıkça	%11.4	%11.7	%7.5	%10.7	%6.1	%12.6	%12.3	%8.7
Bütan % hacmen	5.6	6.2	4.5	5.6	5.2	5.5	6.1	4.4
C ₅ +Reformate yüzdesi hacmen	80.2	79.0	84.7	80.5	86.0	79.6	78.4	84.1
Karbon % si ağırl.	0.0	0.5	0.0	0.7	0.0	0.0	1.0	0.0
C ₅ +Reformate özellikleri :								
Gravite API	46	46	46	40	40	44	44	44
ASTM Research Oktan sayısı (TELSİZ)	93	93	93	98	98	93	93	93
RVP artışı, Pound C ₅ +Ref ile Şarj arasındaki artış)	2.0	2.4	1.6	3.3	2.2	1.1	1.6	0.7

TABLEO 3

Günde 5000 Varil Tip I nafta şarjının, 93 oktan derecesinde (TEL ilâvesiz) reforming edilisinin ekonomik incelenmesi
(... X 1000 Dolar)

	Non - rejen. Platinum	Akıcı Molibden	Rejeneratif Plat.
Yıllık Operasyon Maliyet i Maddeler :			
Benzin (12.0 c./gal)	2.390	2.580	1.860
Bütan (3.5 c./gal)	— 320	— 360	— 250
Yakıt gazı	— 160	— 170	— 100
Kurşun tetraetil	— 90	— 100	— 70
Muvakkat yekûn	1.820	1.950	1.440
Proses Masrafları (katalizatör hariç) :			
Operasyon işi ve Muhtelif Masraflar	220	220	260
Bakım	30	60	40
Sair masraflar	230	230	240
Muvakkat yekûn	480	510	540
Katalizatör	370	220	180
Oktan maliyetine ek masraflar	300	50	0
Toplam operasyonu maliyeti	2.970	2.730	2.160
Yatırım Miktarı :			
Proses teçhizatı	1.100	2.000	1.300
Başlangıç katalizatörü	600	100	600
Toplam yekûn	1.700	2.100	1.900

reform edildiği takdirde operasyon masrafı oktan maliyetine ilâve edilir ve yukarıdaki tabloda görüleceği gibi non-rejeneratif platinum prosesinin rejeneratif platinum prosesine kıyasla bazı hallerde sağlayabildiği avantajları bertaraf eder. Non-rejeneratif platinum için bu ilâve oktan masrafı yılda 300.000 \$'dır, ve proses seçilmesinde önemli

bir faktör olarak rol oynar.

Tip I hali :

5000 varillik bir ünite de non-rejeneratif platin katalizörlü ünitenin maliyeti, akıcı molibdeninkinden 400.000 \$ eksik, rejeneratif platinum ünitesinden 200.000 \$ eksiktir. Buna mukabil yıllık reforming masrafları yönünden non-rejenera-

tif platinum reforming, akıcı molibdenen 240.000 \$ fazla, rejeneratif platinum'lu reforming'den 810.000 \$ fazladır. Bundan, rejeneratif platinum'un sebep olacağı 200.000 \$ lık fazla yatırımın, yukarıdaki 810.000 \$ lık masraf fazlalığından kurtulmuş olacağı için, birkaç ayda amortede edilebileceği hususu akla gelir.

Tip II hali :

Bu nafta, daha çok naften havi olduğundan erişilmesi nisbeten kolay olan 98 saf oktan derecesi için incelenmiştir. Bu seviye için non-rejeneratif platinum pratik değildir, ve incelenmiştir. Rejeneratif platinum için yıllık masraflar, akıcı molibdeninkinden 1.200.000 \$ eksiktir. Yatırım miktarı ise sadece 100.000 \$ fazladır.

(Rakamlar, 10.000 varil/gün içindir.)

Tip III hali :

Şarj, çok kükürt havi ham naftalardan hazırlanmıştır, bu bakıma desülfürizasyon prosesi, her iki nevi platinum prosesi için elzemdir. Operasyon masraflarında rejeneratif platinum non-rejeneratif'e nazaran yılda 2.680.000 \$ kazandırıyor, akıcı molibden'e nazaran ise yılda 1.520.000 \$ kazandırıyor.

(Rakamlar 20.000 varil/gün içindir.)

Bu halde, non-rejeneratif platinum prosesi gerek operasyon masrafları, gerek yatırım masrafları yönünden cazip değildir. Akıcı Molibdenin yatırımı, 1.610.000 \$ eksik ise de yıllık operasyon masrafı 1.520.000 \$ fazladır ve rejeneratif platinum için bu fazla yatırımın bir yılda amortede edilebileceği düşünülebilir.

Bir proses seçilmeden evvel dikkatli ve ihtimamlı bir ekonomik çalışmanın yapılması lâzımdır, hattâ bu çalışmalara gelir ve istihsal vergi miktarlarının hesaplanarak dahil edilmeleri gerekir.

Mülâhaza :

Yukarıdaki bütün izahlar gereğince mahsul - mamül miktarı (verim) katalitik Reforming Prosesi seçiminde en mühim faktördür.

10 yıl önce vasat, bugün ise düşük sayılan 83 - 86 saf oktan dereceleri ve küçük kapasiteli rafineriler için Non - rejeneratif platinum prosenin seçilmesi makûl idiye de bugün, 83 ve daha çok oktan derecelik benzine olan ihtiyaç karşısında artık makul değildir. Akıcı molibden katalizatörü, kapasitesi geniş, meselâ 35.000 ilâ 45.000 varil/gün için ve kullandığı naftanın bilhassa fazla kükürt havi olduğu üniteler için ekonomiktir. Rejeneratif platinum reforming'i, büyük kapasiteler, mahsul - mamul miktarının fazla olması istendiği (verim) ve bilhassa yüksek oktan dereceleri, meselâ 90 ilâ 100 den fazlası için ekonomik bakımdan avantajlıdır.

Proses nevinin, üç neviden hangisi olacağına karar verildikten sonra muhtelif müesseseler tarafından geliştirilmiş katalizatörleri havi ünitelerden hangisinin seçileceği hususuna sıra gelir.

Non-rejeneratif platinum katalizatörü ve

basit proses için :

Catalytic Reforming SBK (Sinclair Baker - Kellogg), Houdriforming (Houdry Process.), Platforming (Universal Oil Products Co.);

Rejeneratif Platinum katalizatörü için :

Powerforming (Esso Research Developed platinum catalyst), Ultraforming (Standard Oil Co. — Indiana) üniteleri vardır.

Atlantic Refining Co., non-rejeneratif sistemde çalışan, ham nafta yerine devir gazını desülfürize eden ve adına Amine System dediği bir değişiklikle Catforming ünitesini ortaya çıkardı.

The Houdry Process Corp.'nın, Iso-Ulus Houdriforming adını verdiği ünite, normal reaktörlerden başka, propan ayırıcısı, bütan ve pentan ayırıcısı, aromatik ekstrakt, ilâve bir katalizatör daha, bir propan ayırıcısı daha ve hattâ üç modifikasyonun ikincisinde, bir katalitik polimerizasyon cihazı ihtiva ettiğinden çok komplike ve aynı derecede pahalı bir ünite dir.

Universal Oil Product Co., Platforming ünitesinde, reaktörlerden sonra aromatik ekstraktör koymuş ve adına Rexforming U.O.P. dediği yeni bir proses şekli ortaya çıkarmıştır. Rexforming bilhassa düşük oktan dereceli parafinik naftaları düşük şartlarda reforme ederek, yüksek şartlarda reform yapmanın tevlit ettiği operasyon masraflarından sakınmak için ve istenildiği takdirde çok saf aromatikler istihsalı için geliştirilmiştir. Kimyasal reaksiyon kinetiği yönünden şöyle bir açıklama yapmaktadır : Aromatik muhteviyatı belli, muayyen bir şarj, platforming prosesinde olduğu gibi, bir seri platin katalizatörü havi reaktörlerden geçtikten sonra aromatik muhteviyatı artar fakat parafinleri önce naften sonra aromatlara tahvil eden dehidrosiklizasyon reaksiyonu, çok miktarda parafin bâki kalmış olsa dahi durur (Inhibited.) Bu sebepten tek derecede reforme edilmiş bütün mahsuller, şarjın desülfürizasyon aralığının sonlarına ait yüksek kaynıyar. parafinleri havi olurlar. Bunlar, saf oktan dereceleri 0 ilâ 40 arası olan total hidrokarbonlardırlar, az miktarda mevcudiyetleri, mahsulün oktan derecesini önemli derecede değiştirirler. Rexforming Prosesi kinetik yönden bu faktörü nazarı itibara alarak, reforme edilmiş mahsulde, aromatik mevcudu, aromatik ekstraksiyon ile alıp geriye kalan parafinik kısmı yeniden katalitik reforming'e sokmak gibi bir avantajdan faydalanır. Ekstraksiyon, bazik reaksiyonun kinetiğini değiştirmez, reaksiyon dengesi istenilen yöne, yani daha çok aromatik elde edilecek yöne kaydırır.

Katalizatör olarak Boksit kullanan Cycloversion (Phillips Petr. Co.), Krom oksit - Alumin kullanan Thermoform Catalytic Reforming (Socony Mobil Oil Co.), Molibden kullanan Hydroforming, Fluid Hydroforming, Orthoforming, Hyperforming üniteleri burada incelenmemiştir.

KARBON MONOKSİT

Endüstride hemen hemen bütün zehirli gazlar, kokularıyla veya vücut üzerine yaptıkları birçok tesirleriyle kendilerini belli ederler. Halbuki Karbon Monoksidin kokusu ve rengi olmadığı gibi, vücut üzerine yaptığı tesirini de önceden hissetmeğe imkân yoktur.

K.n. (-190°) ve e.n. (-207°) olan bu gazın en önemli özellikleri, Karbon Dioksit vermek üzere mavi bir alevle yanabilmesi, şiddetli bir kan ve sinir sistemi zehiri olmasıdır Karbon Monoksit, kandaki kırmızı Hemoglobin ile, oksijene (oxygen) nazaran daha sıkı olarak birleşir ve Karboksi-Hemoglobin denilen bir katılma ürünü meydana getirir. Bu suretle oksijenin vücuttaki dolaşımına mâni olur; zehir tesisi bundandır.

Biokimya bilgilerimize göre Hemoglobin, bileşik bir proteindir. Hemoglobinin % 95 ini Globin denilen bir protein, % 5 ini Protoporfirin Demir (2)— tuzu olan Hem teşkil eder. Hemoglobin'in en önemli vazifesi, oksijeni akciğerden dokulara taşımaktır. Oksijen molekülü, hemoglobin'in Fe atomuna bağlanır. Buna göre ferro - porfirin grubu, hemoglobinin etkili grubudur. Hemoglobin bütün omurgalı hayvanların kanında ve bazı omurgasız hayvanlarda da bulunur. Omurgalıların kanında hemoglobin yalnız eritrositlerde vardır, omurgasız hayvanlarda kan plazmasında da bulunabilir. Bütün omurgalı hayvanların hemoglobininde demir miktarı aynıdır. Her hemoglobinde % 0,33 Fe vardır; demirin atom ağırlığı 56 olduğuna göre, bir Fe atomu başına ekivalan ağırlığı :

$$\frac{56}{0,33} \cdot 100 = 17,000 \text{ olan bir protein kısmı düşer.}$$

Halbuki hemoglobinin molekül ağırlığı, tecrübelerine göre 68,000 dir. O halde her hemoglobin molekülünde :

$$\frac{68,000}{17,000} = 4 \text{ Fe atomu ve 4 proto-porfirin molekülü vardır.}$$

Hemoglobin kolaylıkla oksijenle birleşir; her Fe atomu başına bir O_2 molekülü bağlanır. O halde, her hemoglobin molekülü 4 oksijen molekülü bağlar. Oksijenin bağlanması, bir oksidasi-

Kimya Yük. Mühendisi
Ali Teoman

Every chemical plant must be provided with the devices which prevent the escape of poisonous gaseous into the atmosphere. The kind of devices and safety precautions should be controlled by a specialist.

yon (Oxydation) değildir. Çünkü hemoglobinin Fe atomu Fe (2)— halinde kalır. Oksijen molekülü gevşek ve reversibl bağıyla Fe (2)— atomuna bağlanır. Vakuumda oksijen tekrar uzaklaştırılabilir. O halde $Hb + O_2 \rightarrow HbO_2$ dengesi oksijen basıncına tâbidir. Bu denkleme kullanılan Hb sembolü bir hemoglobin molekülü değil, 1/4 hemoglobin molekülünü, yani molekülün bir Fe atomu başına gelen kısmını ifade eder.

Hemoglobin ile Oksijen arasındaki denge, ilk önce Oksijen basıncına tâbidir. Oksijen basıncı akciğerde yüksek olduğu için, oksijen orada hemoglobine kolayca bağlanır. Akciğerde husule gelen Oksi-Hemoglobin oksijeni dokulara verir; çünkü dokuda oksijen basıncı düşüktür. Dokuda oksijen, oksidasyonlar için mütemadiyen sarfedilir. Bundan dolayı Arter kanında hemen

hemen yalnız Oksi-Hemoglobin, Ven kanında ise takriben aynı miktarda hemoglobininle oksihemoglobin vardır. Hemoglobinin rengi mavi kırmızıdır; spektrumunda yeşil alanda geniş bir absorpsiyon şeridi vardır. Oksi-hemoglobin ise açık kırmızıdır. İki tane dar absorpsiyon çizgisi vardır.

Bir de Fe atomuna tam bir oksijen molekülü bağlandığı için, vücut hararetinde ve alelade basınçta bir gram hemoglobin tarafından bağlanan oksijen miktarı kolaylıkla hesaplanabilir; bu miktar 1,34 cc. O₂ dir.

Oksijen gibi Karbon Monoksit de Hemoglobinin Fe atomuna bir bağla bağlanır. Bu suretle meydana gelen maddeye Karboksi-hemoglobin veya Karbon-Monoksit-hemoglobin denir. Bir de Fe atomuna bir CO molekülü bağlanır. O halde hemoglobinin gram başına gene 1,34 cc. CO gelir. Karbon monoksidin bağı oksijenin bağından çok daha kuvvetlidir.

Gaz basıncı mm. olarak absis ve hemoglobinin birleşmiş kısmı % ile ordinat üzerinde gösterilmekle elde edilen diagramdan anlaşılır ki, 20 mm olan O₂ basıncında % 30 Hb yanında % 70 HbO₂ vardır. Halbuki 20 mm olan CO basıncında ise, hemoglobinin % 99 u HbCO şeklindedir; yani hemoglobinin ancak çok ufak bir kısmı Hb şeklinde kalır. Bu rakamlardan CO zehirlenmesinin tehlikesi anlaşılır. CO gazı teneffüs ile akciğere girer girmez derhal HbCO teşekkül eder. Bu HbCO artık oksijeni taşıyamaz. HbCO ancak çok yavaş, belki de birkaç saat zarfında çözülür ve uzun bir müddet sonra gene Hb veya HbO₂ haline geçebilir. HbCO bileşimini tekrar Hb ve CO'ya parçalamak için mümkün olduğu kadar büyük miktarda oksijen vermek doğrudur. elimizde saf oksijen yoksa temiz hava vermeli ve suni teneffüs yapılmalıdır. Hemoglobinin çok büyük bir kısmı CO ile birleşirse, bütün gayretlere rağmen ölüm vukua gelebilir. Karboksi-hemoglobin, oksihemoglobinden daha dayanıklı olduğu için NaOH ile, tanenle parçalanmaz; kırmızı rengini muhafaza eder (Kunkel deneyi). Halbuki oksihemoglobin aynı deneyde kahverengi olan bir maddeye çevrilir. Oksi-hemoglobin, sodium ditionit Na₂S₂O₄ gibi bir koruyucu indirgen ile muamele edilirse, hemoglobin haline indirgenir; bu da çözeltinin mavi-kırmızı renginden anlaşılır. Diğer indirgenler hemoglobinin protein kısmını denatürasyona uğratarak molekülü parçaladıklarından bu denemede kullanılmamalıdır. Karboksi-hemoglobin ise, sodium ditionitle muamelesinde HbCO şeklinde değişmemiş olarak kalır; ve tipik absorpsiyon spektrumunu da muhafaza eder. Bu absorpsiyon spektrumu vasıtasıyla karbon monoksit zehirlenmesi teşhis edilebilir.

Oksi-hemoglobin, seyreltik bakır sülfat çözeltisiyle muamele edilirse, bir renk değişimi görülür; karboksi-hemoglobin ise, bu şartlar altında kırmızı rengini muhafaza eder (Zalesky deneyi).

Karbonun yanmasında CO'in mi yoksa CO₂ in mi teşekkül edeceği meselesi, oksijen miktarına bağlı olmayıp, yalnız bir temperatur meselesidir. Temperatur 1200° veya daha yüksek ise yalnız CO teşekkül eder, CO₂ mevcut olsa dahi bu da C tarafından CO'e indirgenir; yani CO₂ bu temperaturlarda husule gelmez. Biraz daha düşük sıcaklıklarda ise, meselâ 800° de, bunun tersi vukubulur; yani CO, karbon ve CO₂ haline geçebilir. Şu halde bu temperaturda yanan karbonun doğrudan doğruya CO₂ olur. Gayet sıcak olan bir kok sobasına giren hava miktarı, bütün

oksijeni CO teşekkülü için sarfedilecek derecede az ise, bu karbon monoksit sonradan bu en sıcak yerden uzakta daha elementel oksijen bulup yanamaz; eğer bu sobanın bacası da iyi çekmiyorsa, CO odaya dağılır ve oradaki insanları zehirler. Havagazında % 10-20 kadar CO havadır ve bunun için zehirlidir.

Kanın içindeki CO % lerinin tesirleri aşağıdaki şekilde hülâsa edilebilir :

- % 20 den az hiçbir araza rastlanmaz,
- % 20-% 30 zonklama şeklinde başağrısı,
- % 30-% 50 sersemlik, bulantı, kaslarda takatsızlık, düşme tehlikesi,
- % 50 den fazla şuuruzluk ve ölüm.

Drinker'e göre, kandaki CO % 30 - % 50 arasında olduğu zaman bu arazları daima ihtiyatla karşılamak lazımdır.

Bu mevzuda tetkikler yapan ve yazı yazan mütehassıslar, havadaki CO miktarını 1000 de olarak (% CO miktarları 100 ile çarpılarak bulunan rakamlarla) ifade edilir. Meselâ 100 kısım (veya % 1) birkaç dakika için çok tehlikelidir. I kısım (veya % 0,01) hiçbir araz göstermez; 10 kısım (veya % 0,1) dan fazla CO uzun zaman teneffüs edilirse daima tehlikelidir ve bundan dolayı bizi alâkadar eden CO dozajı 1/10000 ile 100/10000 arasındaki miktardır.

Karbon Monoksidin Hemoglobininle birleşme kuvveti, Oksijenin Hemoglobininle birleşme kuvvetine nazaran 250 defa (bazılarına göre 130 defa) daha fazladır. Ciğerin alveolleri içindeki Oksijen miktarı takriben % 14 veya 1400/10000 kısım. Bir insanın CO dozajı 10000 de 5,6 kısım olan bir havada bulunduğu düşünülürse, bu CO miktarı, Hemoglobininle birleşme kuvvetine sahip 5,6 x 250 = 1400 kısım oksijene eşdeğerdir. 5,6 dozajı ve 10000 de 1400 kısım oksijen miktarının Hemoglobininle birleşme kuvveti eşittir. Bunun neticesi olarak kanda denge meydana geldiği zaman, kanda = 50 Oksihemoglobin ve % 50 Karboksi-hemoglobin bulunacaktır. Kanda bu denge meydana gelinceye kadar, kandaki CO dozajları da muhtelif % ler gösterecektir.

1/10000 kısım CO takriben % 15 Karboksi-hemoglobine eşdeğerdir.

1/10000 kısım veya daha az CO hiçbir araz göstermez; iki kısım CO % 25 den biraz fazla dozaja ve üç kısım CO hemen hemen % 35 dozaja eşdeğerdir. Bu dozajlarda gaz hiçbir araza sebep olmaz, fakat hayatı tehlikeye koyabilir. 5 kısım veya daha fazla CO miktarları uzun zaman teneffüs edilir ve O₂ ile CO dengesi teessüs ederse ölüme sebep ilabilir. Bu % lere CO li hava karışımı uzun zaman teneffüs edildiğinde varılabilir; bu anlar içerisinde teneffüs etme tarzı ani olarak değişir.

Genel olarak kandaki CO dozajı aşağıdaki faktörlere bağlı olarak değişir.

- a) Havadaki CO % si,
- b) Bu % nin teneffüs edilme müddeti,
- c) Bu havayı teneffüs etme hızı.

Teneffüs etme hızı, teneffüs eden şahsın istirahatte, yürüyüş halinde, çalışır durumda bulunmasına göre değişir. Bunlardan başka bu havayı teneffüs eden şahsın yaşına, sağlık durumuna, ortamın temperaturuna ve CO gazına karşı gösterebildiği tahammül kudretine de bağlıdır.

Gaza maruz kalan muhtelif işçiler üzerinde tesbit edilen rakamlar gözönünde tutularak ha-

vadaki CO konsantrasyonu ve beklenen arazları gösteren grafik (Şekil: I) dedir.

Henderson, tehlikeli CO dozajını zamana tabi olarak bir kaide ile tesbit etmiştir; bu kaideden aşağıdaki formül çıkarılabilir :

$$A = 4 \text{ b.e.t.}$$

A = Kandaki karboksihemoglobin % si,
b = Havadaki 10000 kısmında bulunan CO,
e = Gaza maruz kalanın çalışma durumu.

İstirahatte e = 1

Gezerken e = 2

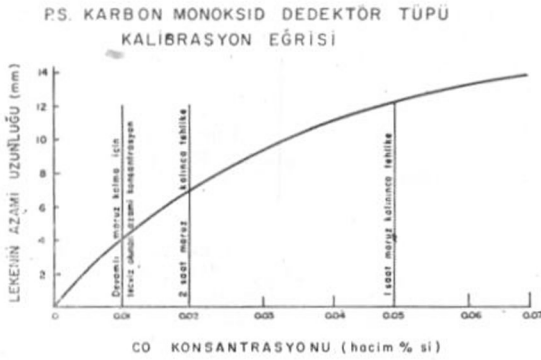
Çalışırken e = 3

t = CO ihtiva eden havada kalma müddeti.

Meselâ; bir şahıs 5/10000 CO ihtiva eden bir havada istirahatatta iken 1/2 saat kahrırsa ne gibi araz gösterir?

$$A = 4 \times 5 \times 1/2 \times 1 = \% 10.$$

Bu şahısta hiçbir araz görülmez. Bu formül CO dozajı büyük ve bu havada kalma müddeti uzun olursa doğru netice vermez; fakat bir emniyet verir. Gaz tekniğini alâkadar eden bazı hallerde, meeslâ (Haber-Bosch) metodu ile amoniak sentezinde gayet az miktardaki CO dahi reaksiyonu bozar. İşte gerek zehir tesirinden ve gerekse teknik sebeplerden dolayıdır ki CO'in havadaki konsantrasyonunu tesbit etmek hususunda çalışılmaktadır.



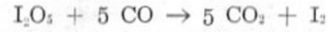
(Şekil : 1) P.S. Karbon-Monoksit Detektör Tüpü Kalibrasyon Eğrisi

Koyu esmer kırmızı renkteki Palladium (2)-Klorür, susuz halde iken az miktarda Karbon-Monoksidi veyahut CO'yi ihtiva eden havagazını ve yüksek fırın gazını tanımak için kullanılır. Bu tuzun bir çözeltilsinin CO, C₂H₄, CH₄, veyahut diğer indirgen (reducteur) bir gaz tarafından metalik palladium ayrılmasıyla rengi giderilir. Bu suretle bu gazlar tanınır. Hattâ bir PdCl₂ çözeltisiyle ıslatılmış süzgeç kâğıdı odada bulunan CO tarafından rengi giderilerek metalik Palladium siyah renkte ayrılır :



Bu esasa istinad eden bir metoddla havada % 0,05 nisbetindeki CO Baeyer tarafından teşhis edilmiştir. Yalnız bu metodun tatbiki pek pratik olmadığı gibi, 15 dakikalık minimum bir zamana da ihtiyaç göstermektedir. Halbuki CO konsantrasyonu % 0,3 olan bir atmosferde 15 dakika durmak bir tehlike arz edebilir.

İyod Pentoksit I₂O₅, Oleum ile karıştırılır ve bu karışımdan CO gazı geçirilirse, oda temperaturunda dahi CO gazı CO₂ gazı haline yükseltgenir (Oxydation) :



Bugün pratikte kullanılan Karbon Monoksit detektör tüpleri içerisindeki birçok maddeler bu esasa göre imal edilmişlerdir. Meselâ M.S.A. Carbon Monoxide Detector Tube'deki reaktif madde, «Hoolamite» - Activited Iodine Pentoxide'den ibarettir. Bu reaktif maddenin rengi gri beyazdan yeşile tahavvül eder ve bu renk mevcut CO konsantrasyonu ile değişir. İngiltere'de Siebe, Garton and Co. Ltd tarafından piyasaya arz edilen detektör tüplerindeki reaktif madde de Iode Pentoxyde ile fazla miktarda Oleumdan müteşekkildir.

Baeyer'e göre, Oleumlu Iode Pentoxyde içerisinde CO gazı geçirildiğinde Iode açığa çıktığı gibi, I(SO₃)_x cismi de teşekkül eder. Bu esnada yeşil ve maviden esmer ve siyaha kadar değişen bir renk husule gelir. Yapılan denemeler rengin I(SO₃)_x den ileri geldiğini göstermiştir. I(SO₃)_x cisminin rengi açık sarı veya yeşil ile mavi arasında değişir. Esmer ve siyah renk, bu maddenin rutubet muvacehesinde bozunmasından ileri gelir.

Oleum içerisindeki serbest SO₂ ne kadar fazla ise, oksidasyon da o kadar hızla vukubulur ve reaksiyon o kadar hassastır.

Karbon monoksidin Iod Pentoksit ile CO₂'ye oksidasyonu oda temperaturunda gayet yavaş, 130-140 derecede ise hızlı olarak vukubulur.

Eğer Iod Pentoksit Oleum ile karıştırılırsa, aynı oksidasyon oda temperaturunda ve hızlı olarak meydana gelir. Buna göre Oleumun bu reaksiyonda katalitik bir tesir yaptığı kabul edilir.

Oleum, içerisindeki serbest SO₂ vasıtasıyla, âdi temperaturda çok yavaş husule gelen gayet az miktardaki Iodu I(SO₃)_x halinde tesbit etmekte ve böylece reaksiyon sağ tarafa doğru gittikçe hızlanarak tam vukubulmaktadır.

P.S.-CO detektör tüpündeki reaktif madde, Potassium-Pallade-Sulfide ile inpregne edilmiş sarı renkteki Silika-Geldir. Bu inpregne edilmiş Silika-Gel, her iki taraftan CO'den gayri gaz ve buharları bertaraf eden tasfiye edilmiş Silika-Gel ile muhafaza edilir. Bu reaktif maddenin açık rengi, CO bulunan bir yerde açık sarıdan kahve rengine değişir. Gazın konsantrasyonu, lekenin uzunluğu ile ölçülür (Şekil: I). Baeyer'in tavsiyelerine göre CO konsantrasyonu % 0,1'in altında olursa orada 15 dakika kadar oturulabilir; fakat ilk fırsatta havalandırmak icbeder. % 0,1 den yukarı daima tehlikelidir.

Eğer bir atmosferde hem CO ve hem de CO₂ fazla miktarda bulunursa, o atmosferin tehlikeli olup olmadığını Deckert formülü ile de anlamak mümkün olur :

$$G = \frac{\% CO \cdot \% CO}{\% O_2}$$

G'nin değeri I den büyükse, o atmosfer tehlikelidir.

Genel olarak yüksek fırın gazları hacmen aşağıdaki miktarları ihtiva eder :

% 10 — 12 CO₂

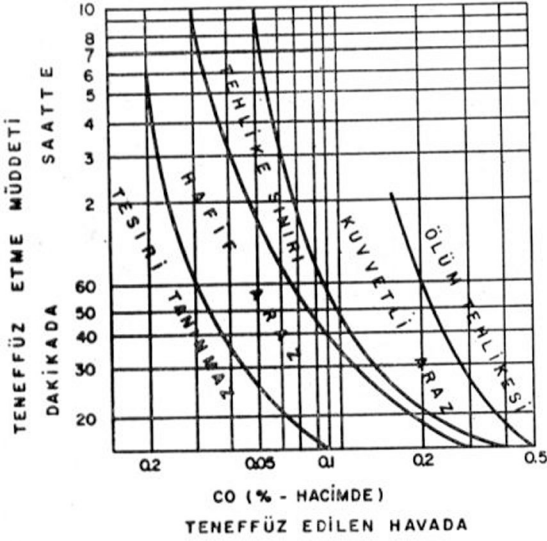
% 28 — 30 CO

% 55 — 57 N₂

% 2 — 3 H₂

% 2 veya daha az CH₄ ve ayrıca her M³ de 5 — 20 gram toz ihtiva eder.

II Aralık 1961 günü sabah saat 10 sıralarında Karabük Demir ve Çelik İşletmeleri yüksek fırınlarına ait Elektro-Filtre tesisatının tamirden sonra çalışmaya alınacağı esnada vukubulan gazden zehirlenme hâdisesi, bu gazın hacmen ihtiva ettiği % 28-30 oranındaki CO'dan ileri gelmiştir.



(Şekil : 2) Karbon Monoksidin teneffüs müddetine bağlı olarak tesiri.

Her yüksek fırın tesisatında gazdan korunma cihazları bulundurulur; bu suretle gaz tehlikesi olan yerlerde, ham ve tasfiye edilmiş gaz hatlarında, yüksek fırın bacalarında, yüksek fırınlar altındaki toz bunkerlerinde ve gaz temizleme tesisatında (Disintegrator, Elektro-filtre v.s.) çalışmalar her an mümkün olabilir.

Teneffüs edilen havadaki CO'nun insan vücuduna teneffüs müddetine bağlı olarak tesiri (Şekil : 2) deki grafikte gösterilmiştir.

Her yüksek fırın işletmesi, her terkipteki gaz ihtimaline karşı gazdan korunma cihazlarıyla tehiz edilmelidir. Hangi cihazların ve hangi korunma tedbirlerinin, lazımgeleceği bir uzman, bir gazdan korunma mütehassısı tarafından kontrol edilir; buna fazla ehemmiyet verilmesi icabeder.

İnsan kanı da CO için iyi bir reaktif olabilir. Oksihemoglobin ve karboksihemoglobin aynı renktedirler ve her ikisi de spektroskopta tetkik edildiklerinde gözle görülebilen bir fark görülmez; her ikisinin de absorption spektrumları eşit gibidir. Hakikatte ise 1/10 mm. kadar bir kayma vardır. Oksihemoglobinle karboksihemoglobin birbirinden ancak yukarıda (Kunkel deneyi) ve (Zalesky deneyi- diye zikrettiğimiz deneylerle tefrik edilebilirler Tanen, Ammonium Sulfur gibi indirgenlerle indirgenen oksihemoglobinin spektrumu kaybolur; karboksihemoglobinininki ise olduğu gibi kalır. Bu esasa dayanarak Adli Tıp Müessesesinde Karbon Monoksit ile zehirlenmeler tesbit edilmektedir.

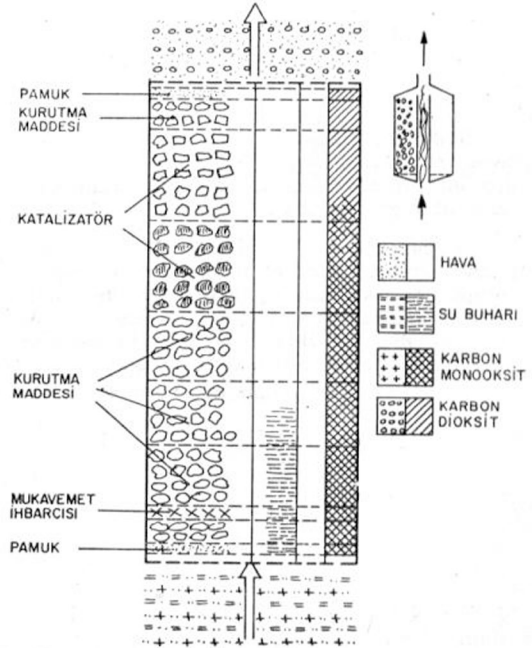
Bu metodla Kantitatif çalışıldığı zaman takribi bir değer verir; buradan havadaki CO konsantrasyonu bulunmaz, ancak etalon karboksihemoglobin tabakasına göre verilen tabakadaki CO azdır veya çoktur denebilir.

(Şekil : 3) de imal ve çalışma tarzı gematik olarak gösterilen Karbon Monoksit filtresi, bir ağızlık veya yarım maske ile kullanılarak insanı yalnız açık havada, kapalı odaların dışında korur.

Ağızlık kullanıldığı zaman burnun da bir yaylı maske ile kapanması şarttır. Çalışma tarzı şöyledir :

Zehirli CO süzgeç yolu ile teneffüs edilen havanın oksijeniyle filtrede CO₂'ye okside olur. Bu suretle insan CO₂ ile bir az zenginleştirilmiş veya teneffüs eder; bu sırada filtre ısınır ve maskeyi kullanana filtrenin iyi çalıştığını ve koruduğunu bu suretle isbat eder. Soğuk kalan filtrenin derhal değiştirilmesi icabeder; çünkü iyi çalışmıyor demektir. Bu çalışma tarzı aynı zamanda istimal süresini de gösterir.

Karbon Monoksit filtresi orta derecede takriben % CO ile beraber çok hava Oksijeni, yani minimum % 17 O₂ olan yerlerde kullanılabilir. Absorption malzemesinin dane büyüklüğü ve münferid danecikleri hakiki nisbetlerde çizilmiştir. Hakiki nisbet: 1/10,000,000 mm.



(Şekil : 3) CO-Filtresinin imal ve çalışma tarzı.

Gaz miktarlarının bu kadar az olduğundan ve kâfi miktar O₂'nin mevcut olup olmadığından emin olunmazsa, ohalde süzgeç kullanılamaz. İşte o zaman, gazdan korunma cihazları mütehassısı çağırılır; o da bir CO detektörü ile iş yerini kontrol eder, ve hangi korunma cihazının kullanılabileceğini söyler. CO-Filtresinin esas kullanma muntakası, yüksek fırın tarafında açık havadaki, yüksek fırın üstündeki, gaz boruları dışındaki ve toz toplama v.s. yerlerdeki gaz tehlikesi olan yerlerdir. Bu maskeler hiç bir zaman gaz cereyanı veyahut kapalı yerler veya borular değildir.

Mütehassısın yerine göre tavsiye edilebileceği başlıca cihazlar : Oksijen Teneffüs Cihazı, Temiz Hava Teneffüs Cihazı, Tazyikli Hava Teneffüs Cihazıdır.

Malzemelerdeki Moleküler Mikyasta su

In a wet material, the interface between the liquid and the solid can never be considered as a geometrical border, because there is a sudden change in composition and in internal effects in a geometrical border.

A passage layer exists between the two phases in the order of molecular distances. The composition of this layer due to the particular characteristics of water and solids is irregular and complex. In this case it is impossible to apply relationships which are concerned with microscopic physics such as capilarity law.

Hidrolik Bağlayıcılar Sanayii
Araştırma Merkezi Müdürü

H. LAFUMA

★

Fenni felsefede olayları meydana getiren mikyastır, denilebilir. Hakikaten suyun yüzey gerilimi ancak yüz angstrom civarında bir kalınlık kabul edildiği takdirde doğru olarak tarif edilebilir ve sabit bir kıymet ifade edebilir. Halbuki moleküler mikyas sadece birkaç angstromdur.

Yüzey gerilimin esas özelliği, bir sıvı yüzeyinin, kendiliğinden, asgarî bir satıh meydana getirmek için büzülüştür. Yüzeysel moleküller sıvının alanına teget bir kuvvet tarafından gerilen bir lâstik tabaka gibi hareket ederler. Bunun sonucu olarak bir sıvının yüzeyini arttırmak için bir iş yapmak lâzım geldiği görülür. Bir sıvının yüzey gerilimi ise (kendi buharı veya hava muvacesinde) yapılan iş ile alanın artması arasındaki oranın emsalidir. İşin alana oranı olan bu emsal, düşünülen madde çok az olmadığı takdirde sabittir. Zira, alanın artması

Tercüme eden :

FUAT YEGÜL

demek iç taraftan yeni moleküllerin yüzeye çıkması demektir, ve sarfedilecek iş, ancak iç moleküller bütün istikametlerden aynı çekme kuvvetine maruz kaldıkları müddetçe aynı olur.

Demek oluyor ki, moleküler mikyasa varmadan evvel, makroskopik olaylara göre vaz'edilmiş bulunan yüzey gerilim kanunları, yani kapilarite, buhar basıncı, enterfasyal gerilim, ıslanabilme kanunları kıymetlerini kaybederler.

Bu izahatımızdan sonra malzemelerdeki, özellikle katı faz temasındaki, moleküler mikyasta suyun hareket tarzını inceleyebiliriz.

★

Nemli bir malzemede sulu fazdan kuru faza geçiş hiç bir zaman geometrik bir huduttan geçiş gibi kabul edilmemelidir. Geometrik hudutta, terkipte ve iç tesirlerde ani bir devamsızlık görülür.

Moleküler mikyaslarda bir fazdan diğerine geçişin vukubulduğu bir tabaka mevcuttur. Bu geçiş tabakasının yapısı, suyun ve katıların özel karakteristikleri yüzünden, gayri muntazam ve komplektir.

★

Suyun yapısı BERNAL ve FOWLER tarafından tetkik edilmiştir : Hakiki yahut ideal sıvılar oldukça kompakt bir yapıya göre toplanmaya yatkın küresel simetride atom veya moleküller tarafından meydana geldikleri halde su bu kompakt toplanmaya uymayan nadir sıvılardan biridir, yapısı daimi olarak teşekkül eden ve ayrı ayrı moleküllerden meydana gelmiştir, fakat özgül ağırlığı sıkışmanın zayıf olduğunu açık olarak belli eder: Hakikaten su moleküllerine eşit boyutta küresel moleküllerin sıkışık olarak toplanması halinde bu özgül ağırlık 2 civarında olacaktır.

STEWART tarafından müşahade edilen suyun X şuvakları diyagramı kompakt bir topluluğa tekabül eden diyagramdan farklıdır, bu diyagram, her bir su molekülünün sadece bir tetraedrin, yaklaşık olarak 2,8 angstrom mesafedeki uçlarına yerleşmiş diğer 4 su molekülü tarafından sarıldığını belli etmektedir. Fakat bu yalancı kristal yapıcı ancak çok yakın moleküllerde kendini gösterir. Bu makalede moleküler mikyasa gözönünde bulundurduğumuz için bizi ilgilendiren taraf da budur. Büyük mesafelerde ise, bütün sıvılara has karışıklık suda da kendisini gösterir.

Buz kristalleri de muntazam tetraedrinin sıralanmasıyla teşekkül etmişlerdir, fakat aynı yapıda ve normal sıcaklıkta sıvı su için özgül ağırlık buzun özgül ağırlığına nazaran daha küçük olacaktır. Bu yüzden sıvı suyun yapısının

daha yoğun olduğu anlaşılmaktadır. Tetraedrlere daha sıkışık olarak sıralanmışlardır, esasen tetraedrleri muhtelif şekillerde sıralayarak toplamak kabildir.

Silikat sistemlerini düşünecek olursak, SiO₂ bileşiminde ve tetraedr şeklinde bir yapı gözönünde bulundurabiliriz. Silisyum iyonu, 4 ucu Oksijen iyonları tarafından işgal edilmiş bir tetraedrin orta boşluğunda bulunur. Yan boyutunun uzunluğu 2,55 angstrom olan bu tetraedr grupları kristal halindeki silikatların üç boyutlu mozaikini hasıl eden esas malzemeleri meydana getirirler. Genel olarak bu tetraedr grupları birbirlerinden tecrit edilmiş değildir; bir grubun oksijen atomları aynı zamanda komşu gruba da ait olabilirler ve yapı modellerinde kullanılan tetraedrin uçları müşterek olabilir.

Kuartz, tridimit, kristobalit gibi kristal yapıdaki silisin değişik şekilleri sonsuz sayıdaki SiO₂ tetraedrinin 4 uçlarının diğer 4 tetraedr ile birleşmesinden meydana gelmişlerdir, böyle bir topluluğun ortalama terkibi SiO₂ olup, her bir tetraedr 4 atom oksijeni bitişindeki tetraedr ile paylaşmıştır.

Kuartz, tridimit, kristobalit gibi kristal yapıdaki silisin değişik şekilleri tetraedrinin sıralanışındaki değişikliklerle birbirlerinden ayrı edilirler; tridimite (Özgü ağırlık : 2,27) kuartz nazaran (Özgül ağırlık : 2,65) tetraedrlere daha az sıkışmıştır.

★

Bernal ve Fowler 4°C. tan düşük sıcaklıkta sıvı su ile buzun yapısının tridimite uygun olduğunu göstermişlerdir.

Adi sıcaklıklarda sıvı suyu X şuvakları diyagramı, ancak kısa mesafelerdeki moleküllerin kuartz yapısına benzer bir şekilde sıralandıkları kabul edilirse, bir mâna ifade edebilmektedir. Bu yapı 4 — 150°C. arasında sağlamlık gösterir. 150°C. in üzerinde ise, suyun yapısı, yukarıda bahsedilen, hakiki veya ideal sıvıya yaklaşır.

Bununla beraber, sıvı suyun gayri mütecanis olduğunu ve değişik yapıdaki kısımlardan meydana geldiğini düşünmemek lâzımdır. Bu hal, moleküllerin ortalama durumlarının sıcaklığa göre, anlatılan üç yapıdan birine daha ziyade yaklaşması sonucu meydana gelmiştir.

★

Malzemelerdeki moleküler mikyastaki suyun oynadığı rol doğru olarak kıymetlendirilmek istenirse sıvı suyun yapısının kristal halindeki silikatlarla benzerliğini tespit etmek lüzumu kendiliğinden ortaya çıkar. Zira yer kabununun ağırlıkça % 97 sinden fazlasının silikatlar tarafından meydana geldiğini ve katıların

yüzeysel karakteristikleri ile uğraşmamız gerektiğini hatırlatmak faydalı olacaktır.

★

Moleküler mikyasta katı bir cismin yüzeyi geometrik olarak çok karışık ve gayri mütecanistir : yüzeysel mikrokristaller dışarıya doğru kırık veya çatlak da olabilen yüzler, kenarlar ve uçlar gösterebilirler.

Sıvı suyun yapı karakteristiklerini ve sadece viskozite dolayısıyla temas halinde bulunduğunu katı cisimleri şimdilik gözönünde tutmadan, katı cisme kuvvetli olarak bağlanmış bir sıvı kılıfının mevcut olduğu görülür. Bu, bağlı sudur. Ayrıca bilinmektedir ki, yüzeysel iyonlar hiç bir zaman iç iyonlarla aynı koordinasyonu göstermezler. Dolayısıyla yüzeysel yapı tamamen karışmıştır. Dış iyonların elektrik alanı ortamın dışına doğru etki ederler ve karışıklık sadece yüzeysel iyonlara münhasır olmayıp, içeri doğru gidildikçe tedricen azalır.

Bu yüzden katı - sıvı ayrılma yüzeyine, ya genel olarak meydana geldiği gibi iyonlaşabilen gruplar tarafından veyahut da sıvının bazı iyonlarının adsorbsyonu dolayısıyla hasıl olan ve katı cismin yüzeyinde toplanmış bulunan elektrik yükleri etki eder.

Vukubulan olay şematik olarak şu şekilde izah edilebilir : Partikülün, ayrılma yüzeyi tarafından inkitaya uğramış olan kristal yapısı iyonların bağlanabilmelerini sağlamak amacı ile uzamaya yatkındır, şebekeyi tamamlamak üzere ve sıvı ortamda yüklü bir partikülün mevcudiyeti bir iyon dağılmasına sebep olur, aksi işaretli iyonlar eriyiğin elektrik bakımından nötrlüğünü sağlayabilmek için partikülün etrafında toplanmaya çalışırlar.

Bunun sonucu olarak ayrılma yüzeyinde bir «çift tabaka» meydana gelir. Bu olayı ilk defa gözleyen HELMOTZ, değişik yüklü iyonların yüzeye paralel olarak ve moleküler boyutlar mertebesinde muayyen bir mesafede sıralandıklarını zannediyordu. Bu düşünüş, aynı özgül ağırlıkta, yükleri aksi işaretli ve aralarında ani bir potansyel düşmesi temin edebilen birbirine paralel iki tabakanın varlığını gerektiriyordu.

Fakat hakikatte çeper tarafından çekilen iyonların rölâtif bağımsızlığı dizüfe edilmiş bir iyon atmosferinin meydana gelmesiyle sonuçlanır. İlk olarak GOUY tarafından gözlenen bu olayda yükün yoğunluğu çeperin yakınında daha kuvvetli olup, gittikçe azalarak yeter mesafede sıfır olur, aynı zamanda bağlı suyun tabaka kalınlığı bir taraftan serbest sudaki tuz doymuşluğunun kare kökü ile, diğer taraftan da katı tarafından adsorbe edilen veya katının yüzeysel

iyonlarının aksi işaretli iyonların kıymeti ile ters orantılıdır.

Elektronik potansiyelin difüze olmuş iyonik dağılma tabakasındaki tedrici düşüşü elektro - ozmos olayına, yâni gözenekli bir katıda potansyel farkının etkisi altında sıvının ilerlemesi olayına etki ettiği gibi, aynı gözenekli katıda sıvının zorlu hareketinin etkisi altında meydana gelen bir akma potansiyelinin yaratılması olayına da ters olarak etki eder.

★

Yukarıdaki düşünceler maddenin yapı özelliklerine bağlı olmaksızın muteberdir.

Evvelce izah edilmiş olan sıvı suyun yapı özelliği bizi şimdi su-katı temasında, özellikle bazı silikatlarda meydana gelen olayları tetkik etmeğe sevk etmektedir. Zira yukarıda izah edildiği gibi silikatlarla suyun yapısı birbirlerine yakın boyutta ve değişik sıralanışta tetraedre rin toplanmasından meydana gelmişlerdir.

Yapılarındaki bu benzerlik, su moleküllü tabakalarının bazı silikat şebekeleri üzerinde cihetlenmesine imkân yaratır. Esasen killerin montmorillonitleri ile veya meselâ kaolinit, halloisit, talk gibi silikatlarla su arasında böyle bir imkâna işaret edilmiştir.

Halloisitın yapısı yaklaşık olarak $10 - A^{\circ}$ kalınlığında bir levha ile karakterise edilir. Bu levha bir su moleküllü levhası ile ayrılmış 7 angstrom kalınlığında kaolinit levhalarından teşekkül etmiştir. Pirofillitin yapısı ile montmorillonitin yapısı arasındaki fark da 10 angstrom kalınlığındaki pirofillitin alüminosilikat levhalarının dış tabakalarındaki oksijen iyonları üzerine cihetlenmiş su moleküllerinin tutunması ile montmorillonitin teşekkül etmiş olmasıdır. Böylelikle bir kompleks montmorillonit levhasının kalınlığı 10 - 20 angstrom arasında değişebilir.

Bu olayı genelleştirmeden, sadece silikatlı malzemelerde çok sık rastlandıklarını ve bu bakımdan kayda değer olduğuna işaret edelim.

★

Bazı silikatların kristal yapısına benzeyen sıvı suyun psödo-kristal yapısı üzerinde ve bir katı çeper civarındaki sıvıda mevcut difüze olmuş iyon atmosferi üzerindeki mülâhazalar, moleküller mikyasta tetkik edilen maddelerin karakteristiklerinin makroskopik mikyasta muteber olan yüzey gerilimin tarifine yarayan faraziyelere uymadığını göstermektedir.

Bu bakımdan moleküler boyutun çok üstünde bir mikyastan daha küçük boyutlarda kapilarite kanunu gibi makroskopik fiziği ilgilendiren olaylar uygulanamaz.