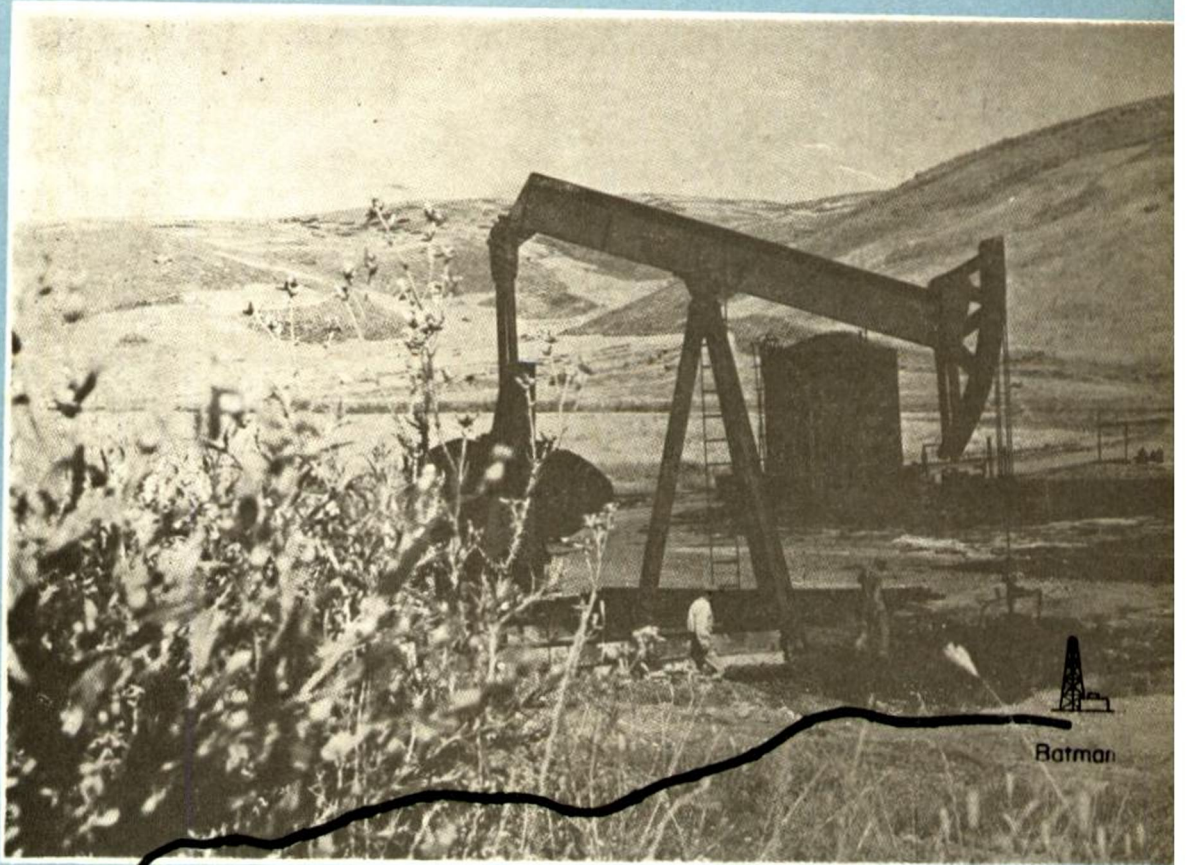


# Kimya Mühendisliği

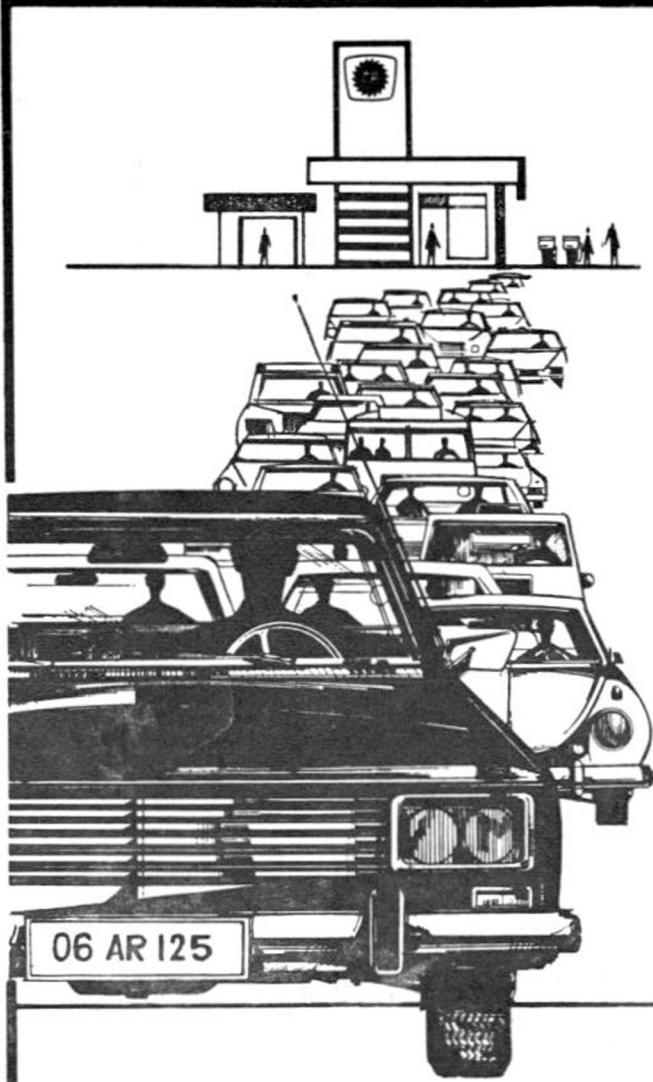


Iskenderun

Batman

YURDUMUZDA ILK PIPE-LINE

UGUR.K



**RAHAT BİR  
YOLCULUK**



**AKARYAKITI  
İLE BAŞLAR**

YENİ VE MODERN  
SATIŞ İSTASYONLARI

**TÜRKİYE PETROLLERİ ANONİM ORTAKLIĞI**





# KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK  
T.M.M.O.B. KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW  
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

## KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

### Mecmuası

T.M.M.O.B.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına

İmtiyaz sahibi ve Sorumlu

Yazı İşleri Müdürü :

Muhittin SÖYLEMEZGÖLU

Kimya Mühendisliği Mecmuası

Yayın Encümeni :

Oktaç ORHUN

Sevim ALAYDIN

Muammer ÇETİNÇELİK

Hayri YALÇIN

İdare Merkezi :

Karanfil Sok. 40/3 Yenışehir - Ankara

Tel.: 12 79 28

Dizilip basıldığı yer :

Mars Matbaası

Abone bedeli :

Yıllık (6 sayı hesabıle) 30 TL.  
Bu sayısı 5 TL.

İlan Tarifesi :

Dış kapak tam sahife (Renkli) 1000  
Dış kapak yarım sahife „ 600  
İç kapaklar tam sahife tek renk 700  
İç kapaklar yarım sahife „ 400  
İç kapaklar 1/4 sahife „ 200  
Metin sahifeleri tek sütun cm<sup>2</sup>. 20  
Devamlı ilânlardan % 20 indirme yapılır.

- Neşredilen bütün yazılara telif ve tercüme hakkı ödenir.
- Gönderilen yazılar neşredilsin veya edilmesin iade edilmez.
- İki ayda bir çıkar.
- Yazılardaki düşünce ve kanaatler ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.
- Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılmaz.
- KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da yayınlanan ilânlardan Mecmuası Yazı İşleri ve Sorumlu Müdürü Mesul değildir.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

### Kemal LOKMAN

Yurdumuzda İlk Petrol Boru Hattı ... 3—6

### Bilge EKİN

Ksiloller ... 7—12

### M. Ulvi TEOMAN

Naftalin Fabrikasyonu ... 13—15

### Asım TOSUN

Ftalik Asit ve Ftalik Anhidrit ... 16—18

### Muammer ÇETİNÇELİK

Uluslararası Nükleer Enerji Konferansı 19—32

### Müfit SANAN

Mamüllerde Ömür ... 34—35

### Salih GÜN

Klor Gazının Su Tesislerinde Kullanıldığı yerler ... 37—38

### Halûk BERKAN

Magnetohidrodinamik (MMD) Üçlü Tekniği ... 39—44

### Hayri YALÇIN

İlk Dört Yüz Sdandartın Düşündürdükleri ... 46—47

### Güneri AKOVALI

Başlangıçından bugüne Nobel Kimya Armağanları ... 48—51

Odadan Haberler ... 54

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da yayınlanacak olan yazıların her sayfası için :

|                      |        |
|----------------------|--------|
| a — Telif yazılara   | 50 TL. |
| b — Derleme yazılara | 40 TL. |
| c — Tercüme yazılara | 25 TL. |

ücret ödenecektir.

YIL : 6

CİLT : 3

SAYI : 21

ŞUBAT 1967

# Yurdumuzda ilk Petrol Boru Nakil Hattı

Yazan

**Kemal LOKMAN**

Petrol Y. Müh.

**Ham Petrol Taşımak Üzere "Batman-İskenderun" Arasında Döşenmiş Olan Pipe-Line (Çelik Petrol Boru Hattı) İkmal Edilerek 4 Ocak 1967 Tarihinde İşletmeye Açılmıştır.**

Bilindiği üzere petrol arama sahalarında açılan sondaj kuyularında petrole raslanırsa kuyu dibindeki bu petroller, eğer tazyikli ve gazla birlikte iseler, kuyulardan ya kendiliklerinden fışkırarak dışarıya çıkar veyahut hususi tulumbarlarla pompalanarak yer yüzüne çıkarılır. Kuyudan bu şekilde çıkarılan petroller kuyu başındaki muhafaza borularına takılı 3-4 pusluk ince borularla sahalarda, bu maksatla kurulmuş bulunan, Toplama ve Dinlendirme Tankları denilen tanklara sevk edilerek doldurulur ve dinlendirilir.

Kuyulardan çıkarılan bu petrollere Ham Petrol denir. Ve bu petroller % 1-% 3 nisbetinde, bazan daha fazla nisbette sulu ve tortulu olduğundan dinlendirme tanklarında suyundan ve tortusundan ayırma ameliyesine tabi tutularak temiz hale getirilir ve ölçme ameliyesi de burada yapılır.

Bu suretle suyu ve tortusundan ayrılmış olan ham petroller, değerlendirilmek üzere rafinerilerin bulunduğu yerlere ve büyük istihlak merkezlerine sevk edilir.

## Ham Petrolün Nakli:

Karada, petrollerin bir yerden diğer bir yere taşınması sarnıçlı kamyon ve sarnıçlı vagonlarla yapılabilirse de bu sistem nakil masrafı ve navlunu çok pahalı olduğundan özellikle uzun mesafeler için en ekonomik ve modern taşıt aracı olan Pipe-Line denilen çelikten mamul boru hatları kullanılmaktadır.

Bu iş için kullanılacak çelik boruların çapları, taşınacak petrolün miktarına, cinsine ve mesafesine göre 4 parçaktan başlayarak, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 24, 26, 30, 40 ve 50, 60 ve hatta daha fazla parmak (pus=inç) kadar değişmektedir.

Küçük çaptaki çelik borular, her iki ucundaki vidalı dişlerle biri birine vidalanarak eklenirse de büyük çaptakiler mutlaka uç uca kaynak yapılmak suretiyle birbirine bağlanarak döşenir.

Borular, sıcak iklimli ülkelerde açıkta, doğrudan doğruya toprak üzerine döşenir; soğuk memleketlerde ise I×I, 5 cm. ebadında açılan hendekler içerisine yerleştirilir. Her ne kadar birinci şekilde döşenmekle çelik borular paslanma (korozyon) etkisine karşı daha kolayca korunabilirse de yaz ve kış ısı derecesi değişikliğinin tesirine maruz kalır ve bilhassa kışın don olduğu zamanlarda boruları ısıtmak gerekebilir. Hendeklerde döşenecek boruları dış paslanmadan korunmak için bütün borular uzunluğunca mutlaka katranlı muşamba veya bezlerle sarıldıktan sonra hendeğe yerleştirilip gömülür. Boruların iç cidarlarının paslanmasını önlemek için muayyen zamanlarda ve miktarlarda pas giderici sıvılar boruların içerisine sevk edilir ve yahut katodla elektrik cereyanı gönderilir.

Aynı boru hattından benzin, gaz yağı, hafif dizel gibi ham petrol mahsülleri arka arkaya sevk etmek mümkün ise de borudan akan sıvı hızının muayyen bir haddin altına düşmemesinin temini ve sıvıların birbirine karışmaması için tapa usulü gibi tedbirlerin alınması gerektir. Fakat petrol endüstrisi büyük ve petrol istihsal ve istihlâki yüksek olan ülkelerde ham petrol için ayrı, petrol ürünleri için ayrı Pipe-line'ler döşenmiştir.

Boruların başlangıç terminal istasyonu ile son terminal istasyonu arasında hattın içinde petrolün muntazam ve aralıksız akmasını temin maksadıyla petrolün miktarına, cinsine ve geçeceği arazinin rakım ve arızasına göre muayyen mesafelerde pompa istasyonları kurulur. Bundan başka Payp-Layn hattının toprak altında hendekler içinden geçirilerek gömülmesi, ziraat, bahçe, ekin ve tarlalar gibi mezru ve çiftlik gibi meskûn yerlerden geçmesi hallerinde istihlak ve tescil vesair, harcamalar yapılır. Bu öde-



meler inşaat sırasında arazi ve ekinlere ika edilebilen zararların karşılığı için bir tazminattır.

Pipe-Line boru hatları, günün 24 saatinde durmadan işlemesi gereken ve yukarıda açıklanan sebeplerden çok pahalıya mal olan tesisler olduğu gibi, gelişmiş memleketlerde 3-4 yıl gibi çok kısa bir zamanda, az gelişmişlerde 8-10 yılda amorti edilebilen bir tesis ve endüstri koludur.

#### **Batman-Dörtüol (İskenderun) Pipe-Line'i**

Bizde, şimdiye kadar, müstahsil sahalarımızdaki toplama hattı denilen kısa mesafeli ve küçük çaplı (4-6 pus) Payp-Laynlardan başka bir hat yoktu. Ancak askeri hat olan ve sadece petrol mahsul (ürün) lerini taşıyan Nato Payp-Laynları vardı.

Büyük çapta ve uzun mesafeler için Yayıp-Laynların bulunmamasından dolayı petrol istih-salimiz sınırlanmış durumda idi ve bu yüzden çok sıkıntı çekilmekte idi. Bu mahzurun giderilmesi için Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'nın müracaatı üzerinde Petrol Dairesi tarafından 17.9.1964 tarihinde Batman-Dörtüol (İskenderun) arasında kutru 18 pus (45,7 cm) ve uzunluğu 494 kilometre olan bir çelik boru hattı için TPAO'ya bir belge verildi.

Belgesi TPAO tarafından alınan bu hat petrol rezervlerimizin bol bulunduğu ve halen müstahsil sahalarımız olan V, VI ve VII nci Bölgelerden geçmektedir. Bu hattın günlük ham petrol taşıma kapasitesi 70.000 varil yani 10.000 tondur. Fakat günlük kapasitesinin 100.000 varile çıkarılma imkânı vardır.

Batman-Dörtüol (İskenderun) arasında döşenen Payp-Layn'ın mühendislik projeleri dünyaca tanınmış Brown and Root firması tarafından bir yıl içinde hazırlandıktan sonra inşası için ihaleye çıkarılmıştır. Uzun boylu temas ve müzakerelerden sonra ihale işi, bilfiil boru döşeme işi 11.10.1965 tarihinde Ehtrepose Techint Ortaklığı, bir Fransız-İtalyan şirketine verilmiştir. Tamamlama tarihi 31.10.1966 dır. Hattın terminalleri ile pompa istasyonlarının inşa işleri yerli Tekfen Limited Şirketi tarafından alınmıştır.

Bir Payp-Layn inşasında, ilk önce mühendislik projesi masraflarından sonra, bilfiil döşenecek 500 Km. kadar uzunlukta ve binlerce ton (40.000 ton) ağırlığında 18 pusluk çelik boruların ve 8-10 bin ton tulumba ve teferruatının yabancı memleketlerden satınalma bedelleri ile bunların memleket gemilerle getirilmesi nakil ve navlun masrafları ve muvasalatla gemiden sahile çıkarılması ve istifleme masrafları üzerine aşağıda yazılı sarfiyat da ilâve edilirse, Payp-Layn hattının çok pahalı bir tesis olduğu hakkında bir fikir edinilebilir

#### **Çelik Boruların Döşenmesi:**

Yabancı ülkelerden satın alınarak yurdumuza getirilen boruların döşenebilmesi için, ilk önce boru hattının geçeceği güzergâhın istimlâki ve tescili işleri, ve o güzergâhın tesviyesi, tesviye olunan sahalara boruların taşınabilmesi için kamyonların geçebileceği yolların yapılması, bütün güzergâh boyunca boruların döşenebileceği, IwI, 50 sm. ebadında hendeklerin açılması ve boruların güzergâh boyunca boruların dizilmesi, boruların birbirine eklenebilmesi için her borunun ucunun diğerinin ucuna kaynakların yapılması ve kaynakların ve tazyiklerin kontrolü ve test yapılması, harici paslanmaya mani olmak için boruların bütün güzergâh boyunca katranlı muşamba veya benzerlerle sarılması, ondan sonra boruların hendeklere yerleştirilip üzerinin toprakla doldurulması, boru hattının başlangıç ve son noktalarda terminaller ile bu iki aradaki pompa istasyonlarının kurulması, oralara jeneratörlerin monte edilmesi, terminallerdeki depolama tanklarının kurulması, denizdeki tanker gemilere petrolün yüklenebilmesi için sahilde iskele ve yükleme tesislerinin yapılması ve bunun için deniz sahilinde beton ve çelik kazıkların çakılması ve tabliyelerin dökülmesi ve hortum vazifesini gören boru bağlantılarının takılması uzunluğu 1500 m. Yanaşma boyu 250 m. Su derinliği 14 m. olan Liman ve tesisleri terminal istasyonunda gemiye yüklenen petrollerin miktarını tesbit için modern ve hassas sayaç cihazların monte edilen binalarla işletme personel binaları v.s.

**Telekomunikasyon:** Terminallerin ve pompa istasyonlarının Ankaraya bağlanması için sabit cihazlarla mücehhez odaların inşası ve anten direklerin dikilmesi, telefon ve telsizlerle teçhiz edilmesi gibi masraflar ve bütün bunların kontrolü, bakımı, vs.

Batman-Dörtüol (İskenderun) arasında döşenen ve 350 milyon liraya mal olan bu Payp-Layn, çelik borunun çapı ve uzunluğu itibariyle, şimdilik, memleketimizin en büyük boru hattıdır. Bu itibarla bu boru hattının yurdun ekonomik kalkınmasında en büyük tesiri ve rolü olan tesislerden biri olacağı gibi aynı zamanda askeri stratejik bakımdan da çok büyük hayati önem taşıyan bir hat olacaktır.

Bu Payp-Layn hattı döşemesinden önce petrollerimiz Batman-Mersin arasındaki mesafede sahrıncılı kamyon ve vagonlarla tonu 130-140 liraya taşınmakta idi, Bu hat servise girmesiyle işletmeye açılınca, aynı mesafe ve aynı tonun navlunu yarı yarıya ve hatta daha aşağıya düşeceği umulmaktadır.

Tabiidir ki Payp-Layn işletmeye açılmazdan önce, borularda tazyik testi ve sızma olmaması

için su ile kontrolden sonra boruların içinin güzergâh boyunca, takriben 500.000 varillik ham petrol ile doldurulması gerekmiştir ki bu doldurma ameliyesi de 20-25 gün sürmüştür. TPAO, Mobil ve Shell müstahsil şirketleri münasip oranda tesbit edilen miktarlarla bu doldurma ameliyesine katılmışlardır.

Batman-İskenderun Payp-Layn projesinde, sonradan yapılan tadilat, tank adedinin artırılması, her biri 150 000 varillik 10 adetten 14 adede çıkarılması gibi ilâve işler ve bu hatta çalışan işçilerin grevi yüzünden çalışmalarında bir az yavaşlama, bir iki aylık gecikme vaki olmuştur. Ancak bunlar hattın işletmeye açılmasına mani değildi ve olmamıştır.

#### **Tarife:**

Batman-Dörtyol (İskenderun) arasındaki, uzunluğu 494 kilometre ve çapı (18 pus = inç = parmak = 45,7 santimetre) olan Payp-Layn hattına taşınacak ham petrolün evsafı, cinsi ve şirketlere ve mesafeye göre tonaj nisbetleri tesbit edilerek hazırlanan taşıma ücret ve nahlunu gösterir muvakkat tarife listesi Resmî Gazetenin 6 Aralık 1966 tarih ve 12470 sayılı nüshasında ilân edilmiştir.

TPAO ve Mobil Şirketleri Batman-Dörtyol arası 494 km.lik bir mesafe için taşıma ücret tarifesine tabi iseler de T. Shell şirketi başlangıç terminalinden 107 km. daha beride Diyarbakırın edecektir. Zira Shell şirketi, Diyarbakırın kuzey batısında Pirinçlik mevkiinde esas hatta iltihak ve kuzey batısında bulunan sahalarından kendi hesabına, 30 km.lik ve 8 pusluk bir iltihak hattın Pirinçlik mevkiine kadar döşemiş ve pompasını monte etmiş bulunmaktadır.

Her ne kadar Batman-Dörtyol hattının işletmeye açılması Aralık 1966 nın son günleri için ön görülmüş ise de resmen açılma töreni, bir hafta gecikme ile, 4 Ocak 1967 tarihinde, başta Başbakan Sayın Süleyman Demirel, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanı Sayın İbrahim Deriner, Petrol Dairesi Reisliği erkânı, Türkiye Petrolleri A.O. ileri gelenleri ve Ankaradan katılan sivil ve askerî davetlileri ile Hatay İli, İskenderun ve Dörtyol mahallî hükümet erkânı huzurunda acıldı.

#### **Sonuç:**

İskenderun veya Dörtyolda, şimdilik bir Rafinerimiz olmadığı için Batman ve Pirinçlik'ten Payp-Layn'la taşıyıp Dörtyol depolama tanklarında depolanan ham petrollerimiz Mersin ve İzmit Rafinerilerine nakline intizaren bir süre burada bekletilecek veya limanda bu maksat için önceden hazırlanmış tankerler varsa, terminaldeki iskele ve yükleme tesisleri vasıtasıyla der-

hal doldurulup değerlendirme yerleri olan Mersindeki ATAŞ ve İzmitteki İPTAŞ Rafinerilerine sevkedilecekleri tabiidir.

Buradan itibaren, ham petrolün denizle, tankerlerle nakli ve taşıma safhası başlar.

1 — Batman ve Pirinçlik'ten Payp-Layn'la Dörtyola taşınan yerli ham petrolümüz şimdilik, TPAO, Mobil ve T. Shell adlı üç şirketin malıdır.

TPAO önce, Raman, Garzan ve çevresinden istihsal ettiği ham petrollerini Batmandaki kendi Rafinerisini besledikten ve onun ihtiyacını temin ettikten sonra artığını İskenderun, oradan tankerlerle % 51 hissesi kendisine ait bulunan İPRAŞ (İzmit) rafinerisine sevkedilecektir. Mobil ile T. Shell ise, sırasıyla % 56 ve % 87 oranında iştirak hisseleri bulunan ATAŞ (Mersin) Rafinerisine tankerlerle taşınacaklardır. Yerli ham petrollerimiz Petrol Kanunu hükümleri gereğince vergiden muaftır.

2 — Mersin ve İzmit Rafinerilerine bu yolla ulaşan yerli ham petrollerimiz, derhal öncelikle ithal ham petrollerine tercihan rafine edilip değerlendirme sonucunda elde edilen mahsülleri (LPG, benzin, jet yakıtı, nafta, gazyağı, motorin, fuel oli = mazot, vs.) gibi ürünlerine ayırdıktan sonra, yurdumuzun muhtelif istihlak merkezlerine dağıtılacaktır.

Bu ürünler, Petrol Kanunu gereğince istihsal vergisine tabidir.

3 — Payp-Layn işletme açılınca, istihsal bölge ve sahalarımızdaki üretime, büyük ölçüde tahrik ve teşvik edici bir rol oynayacağından şüphe yoktur. Ve bu müsbet tesir sonucunda ham petrol istihsalı 2-3 yıl gibi kısa bir süre içinde, bugünkü ihtiyacımızın 3/4 ünü karşılayabilecektir. Nitekim 1966 yılı yerli ham petrol istihsalimizin 2.010.000 ton olacağı beklenmektedir. Fakat Payp-Layn işletmeye açıldıktan sonra 1967 yılındaki istihsalimizin 3.000.000 tona çıkacağı ve 1968 yılındaki istihsalimizin ise 3.600.000 tona ulaşacağı öngörülmüştür.

4 — Payp-Layn'ımızın, günlük tam kapasitesi olan 70.000 varil ile çalıştığı hesaplandığı takdirde, bir yılda 3.650.000 ton ham petrol taşıyabileceği umulmaktadır. Bu miktar ham petrolün maliyeti, ortalama kuyu başı fiyatıyla, 255-260 milyon liradır.

Bu miktarın Payp-Layn ile taşıma navlun masrafı, sahrınçlı kamyon sahrınçlı vagon navlununun % 50 si öngörülürken hesaplanırsa ortalama bir yılda aynı miktar için 180,190 milyon lira navlun ödenmesi gerekir. Fakat Petrol Kanunu'nun 84 ncü maddesi (Amortisman, faiz, makul kâr, ve makul satış, personel ve bakım,

akaryakıt) nazarı itibara alınarak daha ehven fiatla taşınacağından 120-130 milyon lira kadar ödenebilir ve Payp-Layn hattı da 8-10 yılda amorti edilebilir.

5 — Petrol Endüstrimizin şah damarı olan Batman-Dört Yol (İskenderun) Payp-Layn işletmesi sektöründe yeni bir iş sahası açılmış olduğundan bu alanda 200 e yakın personelin çalışarak hayatlarını kazanabilmeleri sağlanacaktır.

6 — Bundan 2-3 yıl önce müstahsil sahalarımızdaki petrol rezervlerimizin, petrol endüstrimizi 20 yıl kadar besleyebileceği ve yaşatabileceği hesaplanmış ve ilk hedefin, istihsalimizin yılda 5 milyon tona çıkarılması öngörülmüştü. Şimdi bu rakam tahakkuk etmek üzeredir. Aynı zamanda bir Payp-Layn döşenmesi fikrini de jüstifiye etmiş, yerine getirmiş bulunmaktadır.

#### İkinci Hedef 10 Milyon Ton:

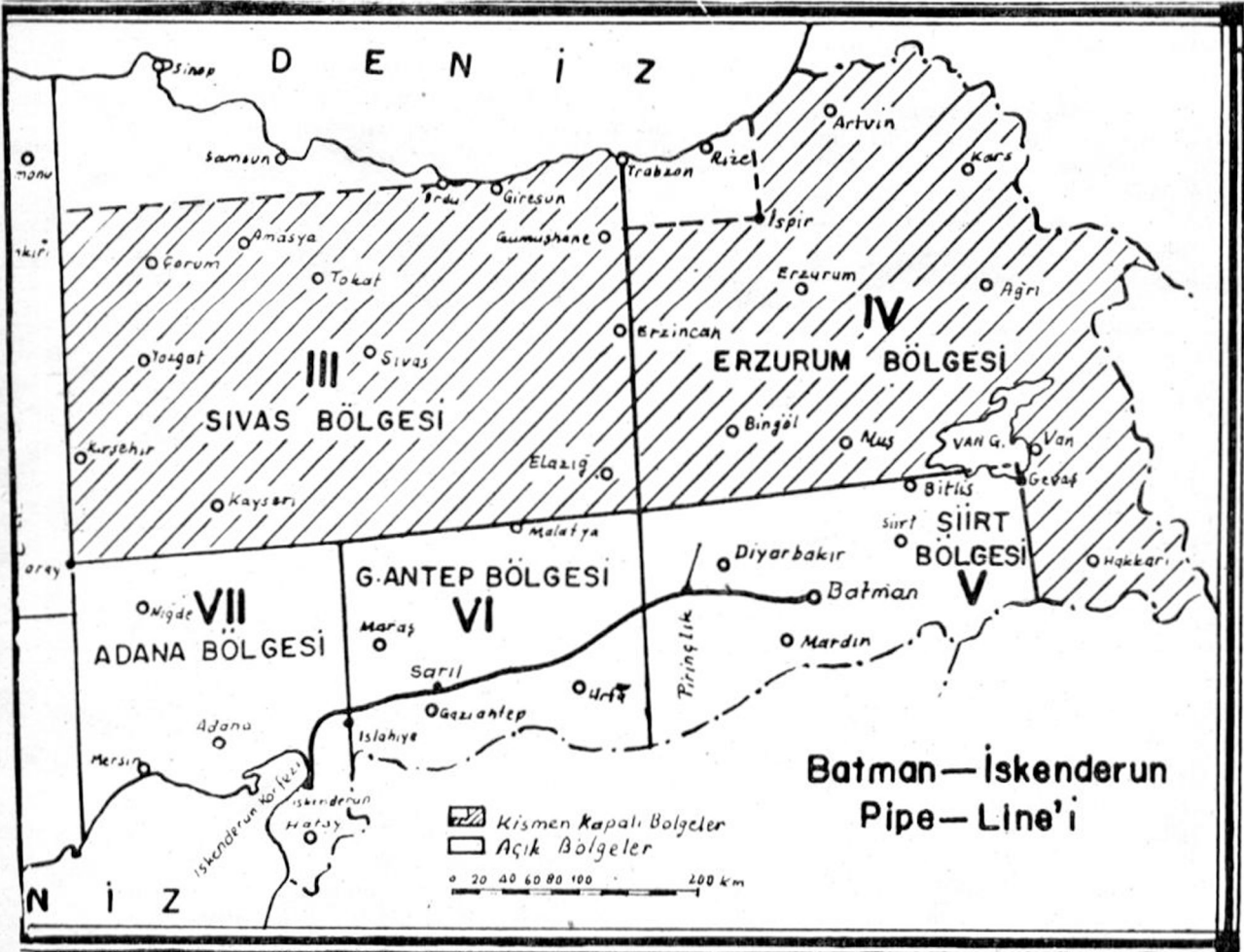
Bundan sonra, 2 nci Beş Yıllık Plân dönemi

inde, ikinci hedefin, istihsalimizin yılda 10 milyon tona çıkarılması, olmalıdır.

Bu hedefe ulaşabilmek için, müstahsil sahalarımızın, petrol endüstrisinde gelenekleşmiş usullere, konservasyon kaidelerine ve nihayet enterferans tesirlerine riayet etmek şartıyla, mevcut istihsal miktarını çoğaltmak, çok miktarda yeni sondaj kuyuları açmak ve yeni sahalar da çok miktarda kuyular açmak suretiyle yeni keşifler yapmak gerekmektedir.

Bu hedefe ulaşacağımız gün petrol endüstrimiz tamamiyle bağımsız, gelişmiş ve olgunlaşmış bir hale gelmiş olacaktır.

İşte o zaman Türkiyenin petrol endüstrisi, Türkiye ve Türk milletinin, eknomik kalkınma ve gelişmesinde büyük rol aynayan ve manevi uygarlık yükselişinin temelini kuran maddi refahın önemli kaynaklarından biri olacaktır.





# KSİLOLLER

Derleyen:

**Bilge EKİN**

Petkim Proses Mühendisi

## ÖZET :

Ksiloller, önceleri, kömür - katranı endüstrisinin yan ürünleri olarak nisbeten mahdut miktarda istihsal edilmekteydi, ve bu yolla üretilen ksiloller bütün kimyasal ihtiyaçları karşılamaya da kifayet etmiştir. Ksilollerin kömürün karbonlaştığı nisbetle kömürden elde edilmesi, çelik ve gaz endüstrilerinin inkişafına bağlıdır. Ancak, bu endüstriler ksilol ihtiyacına paralel olarak gelişmemektedir ve ayrıca teknikteki ilerlemeler bu endüstrilerdeki üretim birimi için karbonlaşması gerekli kömür miktarını azaltmaktadır. Böylece ksilol ihtiyacını kömürden karşılama imkânları gün geçtikçe daha da güçleşmektedir. Bazı hallerde de geri kazanma masrafına

girişmeksizin, yakıt olarak işe yarayan ksilolle-ri kömürün karbonlaşmasından çıkan gazların içersinde bırakmak tercih edilmektedir. Halen ksilol ihtiyacının % 90 dan fazlası petrol endüstrisinden sağlanmaktadır ve tabii olarak fazla miktarda bulunmadığı petrolden benzin kalitesini ıslâh etmek için rafinerilerde kullanılmakta olan katalitik reforming prosesiyle elde edilmektedir. Rafineri reformatlarından ayrılan karışık ksilollerden, para, meta, ve orta - ksilol izomerleri ve bir de kaynama noktası ksilol izomerlerine çok yakın olan etil benzol geri kazanılabilir. Ayrıca karışık ksiloller çözücü ve benzin parçalama stoku olarak ta kullanılabilir.

**Ksilollerin ve Etil Benzolün Mühim Özellikleri**

| Adı        | Kimyasal formül   | Fiziksel görünüş             | Molekül ağırlığı | Kaynama noktası (°C) | Erime noktası (°C) | Özgül ağırlık  | Yoğunluk lb/gal |
|------------|---|------------------------------|------------------|----------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| O-Ksilol   | 1,2—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Renksiz sıvı                 | 106.2            | 144.4                | —25.5              | 0.880 (20/4°C) | 7.36            |
| M-Ksilol   | 1,3—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Renksiz sıvı                 | 106.2            | 138.8                | —47.4              | 0.8684 (15°C)  | 7.23            |
| P-Ksilol   | 1,4—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Renksiz kristaller veya sıvı | 106.2            | 138.5                | 13.2               | 0.861 (20/4°C) | 7.21            |
| Etilbenzol | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>       | Renksiz sıvı                 | 106.2            | 136.2                | —94.98             | 0.867          | 7.21            |

## KSİLOLÜN, KÖMÜRÜN GAZ VE KATRAN HAFİF YAĞINDAN ÜRETİM PROSESİ :

Ksilol, hafif yağdan kademeli destilasyon su-retiyle elde edilir. Kömürün yüksek temperatürde karbonlaşması (piroliz) sırasında bir yan ürün olarak meydana gelen hafif yağ, kok-fırını gazını yakarak ve kondense ederek kazanılır.

Kok - fırını gazı, yıkanmadan evvel, hacminin yüzde 1 i civarında hafif yağ ihtiva eder. Gazın belli başlı bileşenleri olarak hacmen yüzde 0,66 sıvı benzol, yüzde 0,13 ünü toluol, yüzde 0,05'ini ksilol ve yüzde 0.10 dan azını da diğer aromatik hidrokarbonlar teşkil eder. Hafif yağ kok-fırını gazından ortalama yüzde 95 geri kazanılır. Bir

ton kömürdeki yan ürün koklaşması takriben 10 gal. katran ve 2 ilâ 4 gal. hafif yağ verir.

Kömür katranının kompozisyonu bilhassa koklaşma ve tatbik edilen geri kazanma metodlarına ve bir de kullanılan ham kömürün cinsine bağlıdır. Umumiyetle pirolize tabi tutulan beher ton kömürden 8 ilâ 12 gal. katran elde edilir. Katran, hafif yağlar, orta yağlar, ağır yağlar, ve antrasen yağları meydana getirmek üzere kademeli olarak destile edilir. 200°C'e kadar destile olunan hafif yağ kısmı katranın takriben yüzde 5'ini teşkil eder; yani, bir miktar hafif yağ katranla kondense olur ve destilasyonla beher ton kömür başına takriben 0.5 gal. hafif yağ geri kazanılır.

Katrandan destile edilen hafif yağın bu nisbeten az miktarı genel olarak, kok-fırını gazının yıkanması ve kondanse edilmesiyle meydana gelen daha büyük kısmına (2 ilâ 4 gal) ilâve edilir. Birleştirilen hafif yağlar, umumiyetle daha ileri proseslere tabi tutulmak üzere rafinerilere gönderilir. Beher ton kömür başına elde edilen 3.2 gal hafif yağın tipik bir kompozisyonu aşağıda verilmiştir.

|  | Gal         |
|--|-------------|
| Benzol   | 1.85        |
| Toluol   | 0.45        |
| Ksilol ve hafif çözücü naftalar<br>Doymamış hidrokarbonlar | 0.30        |
| (asit yıkama)  | 0.16        |
| Ağır hidrokarbonlar ve naftalin                            | 0.24        |
| Yıkama yağı  | 0.20        |
|  | <b>3.20</b> |

Yüzde 4, ilâ 7 ksilol (başlıca meta izomeri) ihtiva eden ham hafif yağlar, kapasiteleri 6000-15000 gal. arasında değişen sürekli, yarı sürekli veya süreksiz, kademeli destilasyon kolonlarına verilir. Hafif yağın, benzol, toluol, ksilol ve çözücü naftaya ayrılması için, kolonlar birkaç fraksiyon elde edilecek şekilde bir işletmeye tabi tutulurlar. Ham kısımlar (ağır-çözüm nafta kısmı hariç) toplanarak 5000 ilâ 13000 gal. kapasiteli silindir şeklinde çalkalayıcı bir çelik yıkama tankına ayrı ayrı verilirler. Ham hafif çözücü denilen üçüncü kısım orjinal ham kısmın yüzde 4 ilâ 8 ini teşkil eder ve başlıca üç izomerik ksilol, etilbenzol ve stiren ihtiva eder. Bu fraksiyondaki aromatik hidrokarbonlar yüzde 65 ilâ 75 doymamışlar (stiren dahil) ise yüzde 20 ilâ 25 arasında değişir. Ham ksilol (hafif çözücü nafta) ve diğer fraksiyonlar doymamış bileşiklerden birçoğunu (bilhassa mono-olefinlerin) bertaraf edil-

mesi için, konsantre sülfirik asit (66°Be') ile yıkanır ve artıklar yıkama tankının altından asit çamuru olarak dışarı atılır. Bu asit çamuru, kullanılmamış olan asit, sürüklenen hafif yağ zerrecikleri ve reçinelerin (reaksiyon ürünleri) sıkı bir karışımıdır ve modern tesislerde bu maddenin yakılarak, yok edilmesi usulü tatbik edilir. Sürüklenmiş asit zerrecikleri ihtiva eden hidrokarbonlar yıkama tankının üst kısmından alınır ve bir nötrleştiriciye verilerek önce seyreltik sodyum hidroksit sonra da su ile yıkanır. Nötralizasyon asit yıkama tankında yapıldığı takdirde, ilâve teçhizat gerekmez. Genellikle, bir şarjlık yağın muamele edilmesi için 5 ilâ 8 saate ihtiyaç vardır; fakat, bu husus tesisin durumuna göre değişir. Hafif yağın, tipik bir yıkanması sırasındaki fire; hacmen yüzde 4 ilâ 6 ya yaklaşır. Yıkanmış olan ürünler kademeli destilasyon kolonlarına verilir ve burada çeşitli bileşenlerin ayrı ayrı elde edilmesi için destile edilirler. Ekseriyetle, indirekt - buhar ısıtmalı süreksiz destilasyon kolonları kullanılır, kaynama noktaları daha yüksek olan bileşikler destile etmek için ise vakum tatbik edilebilir. Benzol, toluol - ksilol ve çözücü nafta çeşitli standart derecelerde elde edilirler. Saf ürünler nakledilmeden evvel umumiyetle aktif alumina, kalsiyum klorür veya kostik soda yataklarından geçirilerek suları giderilir. Saf hidrokarbon destilasyon kolonları bakiyelerinden ekseriyetle yakıt olarak faydalanılır. Ekonomik imkânlar sağlandığı takdirde, bu bakiyelerden buhar destilasyonu ile uçucu reçine yağları kazanılabilir.

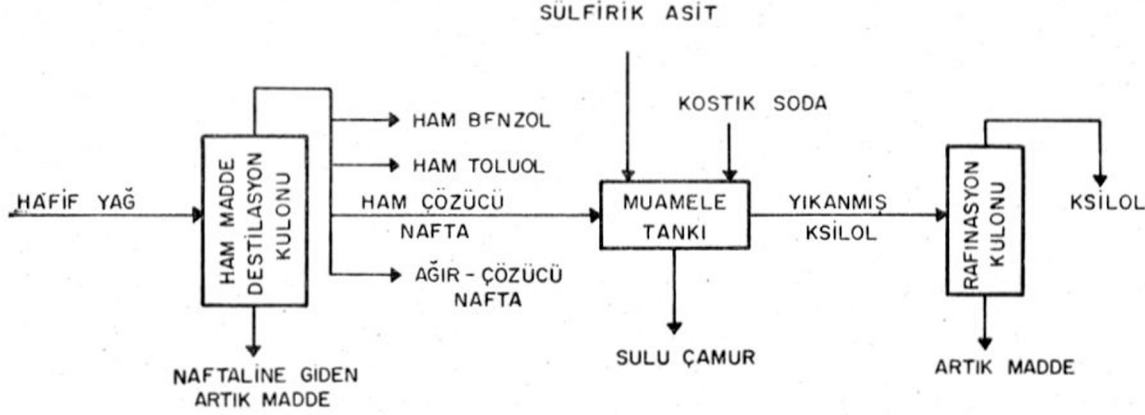
Rafine edilen ürünlerden ksilol (endüstriyel) aşağıda belirtilen hidrokarbonların bir karışımıdır :

- Yüzde 68 ilâ 70 m-ksilol,
- Yüzde 18 ilâ 19 P-ksilol,
- Yüzde 3 ilâ 5 U-ksilol,
- Yüzde 7 ilâ 9 etil benzol

Ksilolün cinsleri kademeli destilasyonun kesinliğine bağlıdır. Saf destilasyon kolonlarından alınan fraksiyona genel olarak rafine hafif çözücü veya endüstriyel ksilol denilir. İyi bir kontrole tabi tutulan kademeli bir destilasyon 10° ksilol, 5° ksilol ve nitrasyon veya saf ksilol verir.

Yukarıda açıklanan prosese göre 1 ton kömürden takriben 0.3 gal. ksilol elde edilir.

## KSILOLÜN KÖMÜRÜN GAZ VE KATRAN HAFIF YAĞINDAN ÜRETİM PROSESİ



### KSILOLÜN, PETROLDEN KATALİTİK REFORMİNG YOLUYLA ÜRETİM PROSESİ :

Ksilol, naften hidrokarbonları ve bilhassa dimetilsikloheksan bakımından zengin olan özel suretten seçilmiş petrol stoklarından, katalitik reforming yoluyla elde edilir. Bu proses bir aromatik hidrokarbonlar karışımı vermek üzere, kok formasyonunu azaltan, hidrojen zengin devridaim gazı muvacehesinde yürütülür ve bir katalitik dehidrojenasyondur.

Çeşitli organizasyonlar tarafından proje detayları, işletme şartları ve kullanılan katalizator tipi gibi hususlarda farklı birçok katalitik reforming prosesleri geliştirilmiştir. Ayrıca elde edilen reformattaki aromatikleri, aromatik olmayan ve kaynama noktaları aromatiklerinkine benzer veya yakın olan hidrokarbonlardan ayırmak için de değişik metodlar mevcuttur. Aşağıda tipik bir katalitik reforming ve ayırma prosesi olan (Platforming - Udex) prosesine dair izahat verilmiştir.

Devridaim eden hidrojenle karışık saf nafta, bir fırında 850 ilâ 950 °F ve 250 ilâ 800 psig de ön ısıtılır; müteakiben 1/8 veya 1/4 inçlik kürecikler üzerine çökelmiş platin katalizatorler ihtiva eden bir reaktörden geçirilir. Hidrojen giderme reaksiyonu ekzotermiktir; bu yüzden reaksiyon şartlarını yakından kontrol etmek için aralarına konan ısıtıcılarla beraber üç reaktörlük bir seri kullanılır. Bir ayırıcıda reaksiyon esnasında meydana gelen hidrojen ayrılarak tekrar ön ısıtıcıya devredilir. Hidrojen sık sık kükürlü hidro-

jenle bozulduğundan, tekrar devredilmeden önce potasyum fosfat veya etanolamin gibi bir sülfür çözücüsüyle yıkanır. Bir kısım gaz da inert gazların meydana gelmesini önlemek üzere blöf edilerek uzaklaştırılır. Ayırıcının sıvı fazı stabilizöre gider. Stabilizörün yukarı kısımlarından çıkan hafif hidrokarbon gazları bir butan gidericiye gönderilir. Stabileze reformat ise, şarj hazırlama kulesine pompalanır. Kulenin yukarisından alınan fraksiyon (Udex) tesisi için şarj olarak kullanılır. Alt kısımdan alınanlar ise bir sirkülasyon kulesine gönderilir; burada da yukarıdan uçak benzini baz stoku alınır ve geriye C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> ve C<sub>9</sub>+ aromatik hidrokarbonlar ihtiva eden ham aromatikler fraksiyonu kalır.

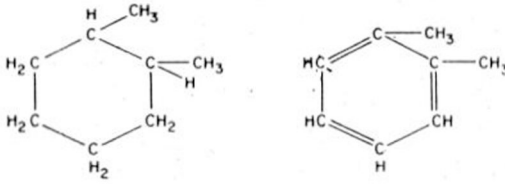
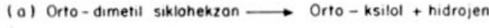
(Udex) prosesi, sulu dietilen glikolün kullanıldığı bir çözücü ekstraksiyonu prosesidir. Glikolün aromatik hidrokarbonlara karşı yüksek bir çözünürlüğü vardır. Glikolün yüksek kaynama noktası dolayısıyla, ekseriya çözülmüş olan aromatiklerin, çözücünden destinasyonu tercih edilir. Ayrıca, çözücünün aromatik olmayan maddelerdeki düşük ve sudaki yüksek çözünürlüğü, ratinattan destilasyonu gerektirmeksizin temiz bir şekilde ayrılmasını sağlar. Çözücünden arı aromatikler, doymamışların bertaraf edilmesi için destilasyondan önce ekseriya kil ile muamele edilirler. Destilasyon neticesinde de benzol, toluol ksiloller ve C<sub>8</sub> aromatikleri fraksiyonları elde edilir.

Yukarıda açıklanan katalitik reforming prosesine göre, aromatiklerin brüt molal verimi, teorik değer % 90 - 95'dir.

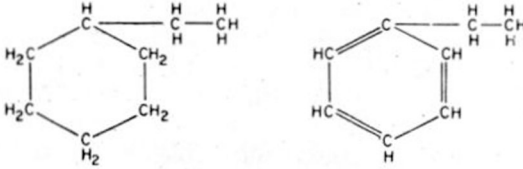


(Udex) prosesinin tatbik edildiği tipik bir ayırmada, şarjda mevcut benzolün % 99,5 i, toluolün % 98'i; ksilollerin % 95'i, C<sub>9</sub> aromatiklerin ise % 80'i geri kazanılmaktadır. Beher varil aromatik ürün başına dietilen glikol firesi 0.05 lb. dir. (Bir varil, petrol endüstrisinde 42 galona tekabül eder.) Beher varil ürün başına kullanılan kil ise 0,24 lb. dir.

Reforming prosesinin karakteristik reaksiyonları aşağıda özetlenmiştir.



Meta ve orto - ksilol izomerlerinin reaksiyonları da aynı şekilde vukubulur.



#### P-Ksilolün Sürekli Kristalizasyon Yoluyla Ayrılması :

Reformatan ayrılan karışık ksilol fraksiyonu öylece satılabilir veya destilasyonla daha fazla konsantre edilir. Eğer fraksiyonun saf izomerlere ayrılması istenirse, tatbik edilecek birkaç metod mevcuttur. Aşağıda tarif edilen ve akım şemasında da gösterilen metod sürekli kristalizasyon yoluyla paro izomerinin geri kazanılmasını kapsamaktadır. Orto izomeri, diğer izomerlerden, P-ksilolün ayrılmasından ya önce, ya sonra veya bu ayrılma hiç yapılmaksızın kademeli destilasyonla ayrılabilir. Reformatın ekstraksiyon ve destilasyonu neticesinde üretilen karışık ksilol fraksiyonunu kompozisyonu değişikendir; fakat genellikle üç ksilol izomerini ve etilbenzolu aşağıdaki oranlarda ihtiva eder:

|            |   |   |             |
|------------|---|---|-------------|
| Etilbenzol | : | % | 8.6 — 13.2  |
| P-ksilol   | : | % | 17.1 — 20.3 |
| M-ksilol   | : | % | 45.5 — 52.2 |
| O-ksilol   | : | % | 18.0 — 24.4 |

Karışık ksiloller benzol üretimi için dialkile edilebilirler; fakat normal olarak bu proses ekonomik değildir. Bunun yerine karışık ksiloller, ksilol izomerleri ve etilbenzol üretiminde ham madde olarak kullanılmakta, çözücü olarak satılmakta ya da benzinin oktanını artırmak için paçalama maddesi olarak kullanılmaktadır. Kaynama noktalarını nispeten birbirine yakın olması hususu ksilol izomerleriyle etilbenzolün ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Yüksek kulonlar gerektirmekle beraber o-ksilol ve etilbenzol kademeli destilasyon yoluyla ayrılabilir. Fakat p-ksilol, m-ksilolün sadece 1.4°F altında kaynadığından bu izomerleri ayırmak güçtür. Ancak, P-ksilolün erime noktasının, m-ksilolünkinden takriben 1000 °F daha yüksek olması kristalizasyonla ayrılmalarını sağlar.

Para izomerini kademeli kristalizasyonla ayırmak için karışık ksiloller aktif alumina üzerinden geçirilmek suretiyle kurutulur ve müteakiben ısı değişimi ve refrijerasyonla iki kademe soğutulur. Her kademedeki sonraki depolama tankları, P-ksilol kristallerinin bir santrifujda soğuk, sulu çamurdan hemen ayrılabilceği bir noktaya kadar irileşmesini sağlar. İlk kademe soğutulması (—95 °Fe kadar) etilenin refrijerant olarak kullanılmasıyla tamamlanır. Yeniden erimiş olan kristallerin ikinci kristalizasyonu için soğutucu olarak, sadece propan gereklidir. İlk kademenin santrifujantı (orjinal) şarja kıyasen orto ve meta izomerleri bakımından daha zengin olan fakat hala bir miktar P-ksilol ihtiva eden) giren şarjı soğutmak için kullanılır ve müteakiben çözücü olarak kullanılmak üzere depoya gönderilir. İkinci kademenin santrifujantı (% 40 ilâ % 50 P-ksilol ihtiva eden) ksilol şarj akımına katılarak devridaim edilir. Üretilen P-ksilolün safiyeti yüzde 95 tir.

Üç izomerli bir karışımdan P-ksilolün ayrılması için uygun diğer metodlar şöylece sıralanabilir:

(1) Karbon tetraklorür gibi ilâve olunan bir çözücü muvacehesinde kademeli destilasyon (2) Selektif sulfonasyon ve ayrılan sulfonatların müteakip hidrolizi ve (3) Hidrojen florür ve boron diflorür ile selektif çözücü ayırımı.

Yukarda açıklanan kristalizasyon prosesinde 1 ton p-ksilol (% 95 lik) ile karışık olan 33950 lb o- ve m-ksiloller baz alındığı takdirde gerekli maddeler şunlardır.

Karışık ksiloller (% 15.8 p-ksilol)ı 36.000 lb

Refrijerant Sadece takviye için

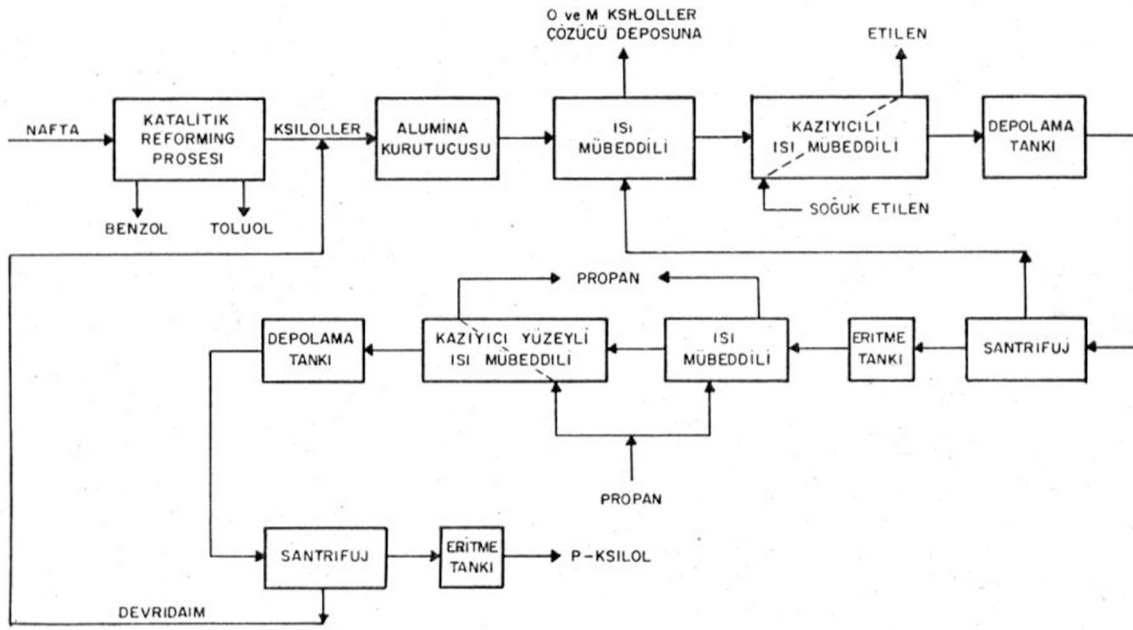
### FAYDALANILAN KAYNAYLAR :

1. Waddems, A. Lawrence, "Chemicals from Petroleum" 122-131, John Murray Ltd. 1962.
2. Faith, W. L., Keyes, Donald B. and Clark, Ronald L., "Industrial Chemicals" 804-809, John Wiley and Sons, nc., 1957
3. Stobaugh, Robert B., "Aromatics and Derivatives: How, Where, Who - Future,

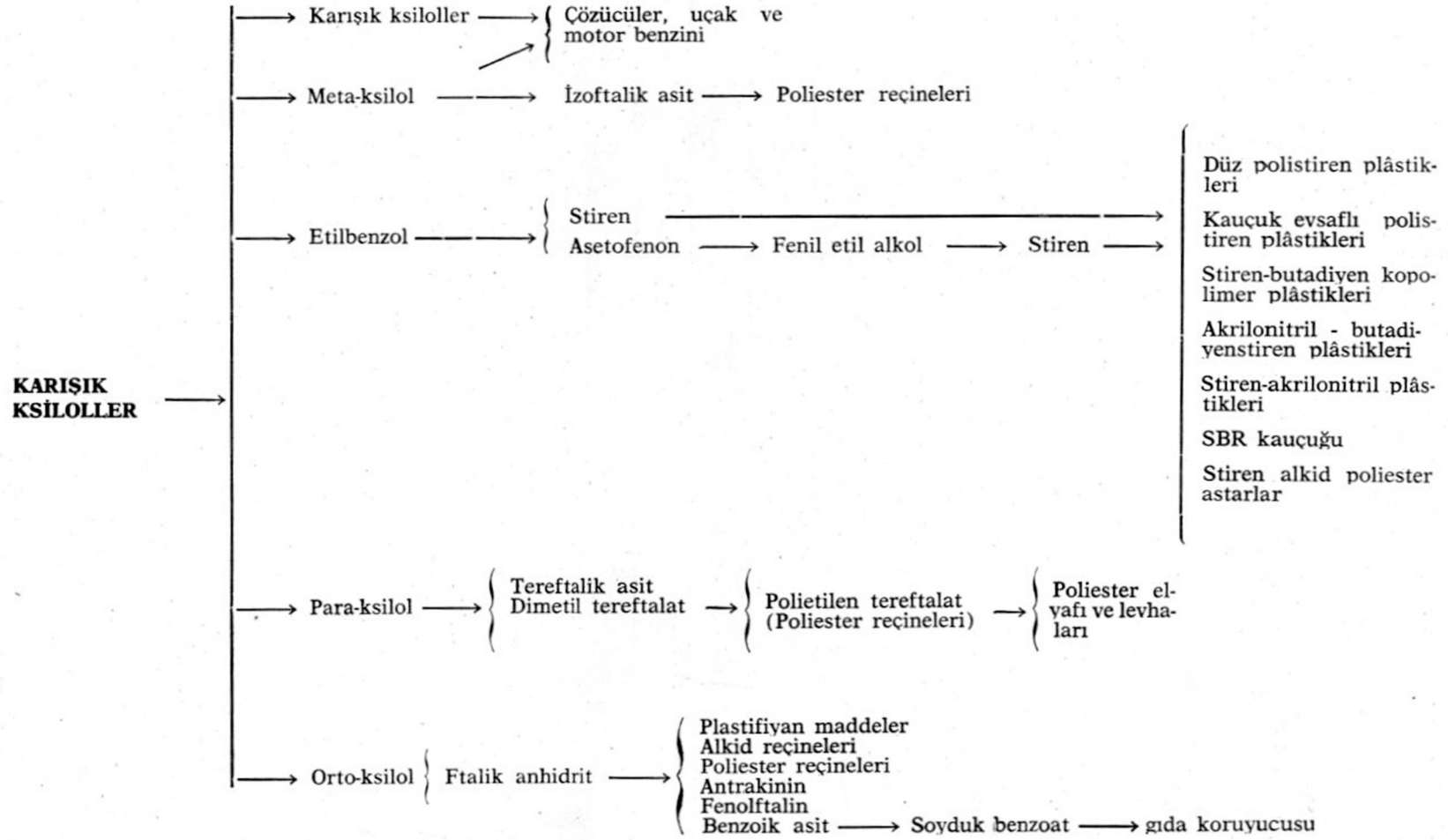
Hydrocarbon Processing Vol. 45, No. 5: 205 - 211, May 1966

4. Stobaugh, Robert B., "Xylenes: How, Where, Who-Future", Hydrocarbon Processing, Vol. 45, No. 4: 149 - 158, April 1966.
5. Astle, Melvin J., "The Chemistry of Petrochemicals", 153-160, Reinhold P.C. 1960
6. Guthrie, Virgil B., "Petroleum Products Handbook", Mc. Graw Hill Co., 1960

### KSİLOLÜN, PETROLDEN KATALİTİK REFORMING YOLUYLA ÜRETİM PROSESİ ( VE MÜTEAKİBEN P-KSİLOLÜN SÜREKLİ KRİSTALİZASYONLA AYRILMASI )



## BAŞLICA KSILOL PAZARLARI





# NAFTALİN FABRİKASYONU

Yazan:

M. Ulvi TEOMAN

**I. Teşekkülü:** Naftalin, organik maddelerden homosiklik veya karbosiklik denilen bileşiklerden olup, kondanse halkalı aromatik bir hidrokarbondur. Aromatik maddeler için en önemli kaynak taşkömürü olduğundan, naftalinin de asıl kaynağı taşkömürdür. Taşkömürünün orta veya daha uygun olarak yüksek temperatur koklaşmasında teşekkül eden gazlarla birlikte kok fırınlarından tali istihaller tesisatına gider. Bu tesisattan ilk soğutucuda, son soğutucuda ve bazen yıkama kulelerinde olmak üzere başlıca üç mahalde kok gazından ayrılır.

Naftalinin en büyük kısmı ilk soğutucuda ham katranla birlikte ayrılır; katranın fraksiyonlu destilasyonunda 170°C-230°C arasında geçen ve spesifik ağırlığı 1.01 olan orta yağla çözünmüş olarak ayrılır.

Bütün aromatik maddeler aslında taşkömüründe mevcut değildir, hatta 600°C yi aşmayan alçak temperatur koklaşmasında elde edilen katran aromatik maddeler yerine başlıca alisiklik maddeleri ihtiva eder. Aromatik maddelerin teşekkülü koklaştırma cihazlarının 700°C nin üstündeki akkor duvarlarında vukubulur. Bu yüksek temperaturda her alisiklik halka hidrojen kaybederek aromatik halkaya dönüşür:



Bu reaksiyon endoterm olup, çok yüksek temperaturda denge aromatik maddeler ve serbest hidrojen lehindedir. Bu de hidrogenasyon denge kendiliğinden meydana gelmeyi, katalitik etkilerle olur. Bu katalitik etki, kok fırınlarının duvarlarındaki mineraller tarafından temin edilir.

Bu suretle teşekkül eden aromatik halkalar arasında vukubulan kondansasyon ve polimerizasyonlarla yeni aromatik tüverler teşekkül eder.

**II. Elde edilişi:** Naftalin ihtiva eden orta yağ, sulfat asidiyle yıkanıp katran bazlarından ve sud poatasiyle yıkanıp katran asidlerinden kurtarıldıktan sonra veya Fabrikamızda olduğu gibi bu yıkamalar yapılmadan tabanı takri-

ben 2×3 metre ebadında ve yüksekliği 0.8 metre olan saç tavalara alınır. Açık hava şartlarına göre 7-15 gün içerisinde meydana gelen naftalin kristalleri tavanın dibine çöker. Kristalleşmenin sonunda tavanın tabanındaki boşaltma deliği açılır, naftalinden ayrılan yağ depolama tankına geçer. Geriye kalan naftalin kristalleri ortalama % 25 yağ ihtiva eder, bu suretle elde edilen ham naftalin santrifüjden geçirilerek yağ oranı % 10'a indirilir. Bu ham naftalin ısıtma tavalarında 70°C ye kadar ısıtılır, ısıtıcı hidrolik pres kovasına sıcak lapa halinde kat kat doldurulur, 250-350 atm. de preslenir. Takriben 400 mm. çapında ve 60-80 mm. kalınlığında silindirler halinde elde edilen pres naftalin, kristal bir kütle teşkil edip hafif kahve rengindedir, erime noktası 78°C - 78.5°C arasındadır, jüt torbalar içinde ticaretle verilir.

Pres naftalinin rengi havada kolaylıkla esmerleşir ve birçok gayri saf maddeleri ihtiva eder. Tam bir tasfiye için süblimasyon veya kristalizasyon metodları tatbik edilir.

**a) Süblimasyon Metodu:** Pres naftalin süblimasyon tesisatına gönderilir, süblimasyon tesisatı esas itibariyle tahtadan yapılmış ve tabanları dört köşeli huni şeklinde tertiplenmiş süblimasyon kamaralarından ve pres naftalinin eritilerek hava cereyanıyla buharlaştırıldığı kazan Fabrikamızda olduğu gibi veya üstü davulumbaz şeklinde kapalı tavalardan ibarettir. Kazan veya davulumbazlı tavalarda istim helezonlariyle mücehhezdir. Bu kaplarda naftalinin eriyerek 120-140°C ye ısınması sağlanır ve bu temperaturda süblime olan naftalin, hava cereyanıyla geniş çaplı irtibat borularından tahta kamaralar içine gönderilir. Naftalin kamaralarda bilhassa huni şeklindeki altı kapaklı tabanlarda toplanır. Beyaz parlak, irili-ufaklı pul kristallerden ibaret naftalin, buradan çuval içerisinde Fabrikamızda olduğu gibi - veya 20 şer kiloluk kâğıt torbalar içinde piyasaya sevk edilir.

Halen mensubu bulunduğum ve Türkiye'nin en eski kok fabrikası olan Ereğli Kömürleri İşletmesi Üzülmez Kok Fabrikası ile Karabük D.Ç.

İşletmeleri I. ve II. Kok Fabrikaları birer süblimasyon tesisatına sahiptir.

**b) Kristalizasyon Metodu:** Pres naftalin kristalizasyon tesisatına gönderilir. Burada pres naftalin eritme kazanında eritildikten sonra içerişi kurşun döşeli, bir karıştırıcıdan başka istimli ısıtıcı tertibatıyla teçhiz edilmiş yıkama kazanına konur. Önce derişik sulfat asidiyle yıkanır, bu yıkanmada naftalinde bulunan inden ve kumaron gibi doymamış bileşikler reçineleşir, aynı zamanda naftalindeki tionaften de kolayca suda çözülen sulfon-asidi haline döner. Yıkanmada kullanılan asid sarfiyatı, ham naftaline nazaran % 4-6 kadardır. Sırasıyla asidle ve su ile yıkanan sıvı naftalin, sonra % 10 luk sud kostikle yıkanarak keskin kokulu fenoller, suda çözünür fenolatlar haline getirilir. Koskit yıkanmasında kullanılan sud kostik sarfiyatı, ham naftaline nazaran % 10 kadardır.

Yıkanmış ham naftalin destilasyon kazanına alınır, kazan bir Raschig kolununa bağlıdır, destilasyon vakum altında yapılır. Bütün tesisat gayet iyi izole edilmiş olup, buharla ısıtılır. Vakum destilasyonunda ön fraksiyon olarak biraz su geldikten sonra erime noktası 79.95°C olan tamamen beyaz naftalin gelir. Sıvı haldeki sıcak destillat izole edilmiş bir toplama kabına alınır, buradan bir soğutuculu silindirin altında bulunan tavaya aktılır. Silindir, tavada bulunan sıvı naftaline kısmen dalmış bir durumda dairesel hareketini yapar ve yüzeyine sıvaşan sıvı naftalin sıyırma bıçağına gelinceye kadar donar. Bıçak tarafından sıyrılan pul halindeki saf, beyaz naftalin bir nakil şeridinde dökülerek buradan ambalaj dairesine gider.

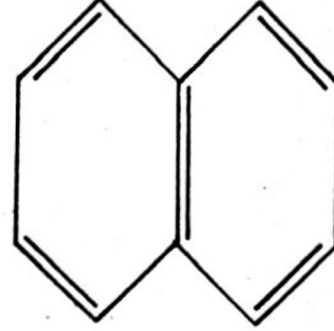
Karabük D.Ç. İşletmeleri Kok Fabrikaları Müdürlüğünde İşletme Şefi olarak çalıştığım sırada, Dr. Otto Firması tarafından III. Kok Fabrikası'na kristalizasyon metodu ile çalışan bir naftalin tesisi yapıldı.

Bugün, derişik sulfat asidi ve sud potasiyle yıkanmış naftalinli orta yağın normal basınç altında fraksiyonlu destilasyonundan, erime noktası en aşağı 79.6°C olan farine naftalin elde edilmektedir. Destilasyon metodu ile çalışan Kok fabrikamız yoktur.

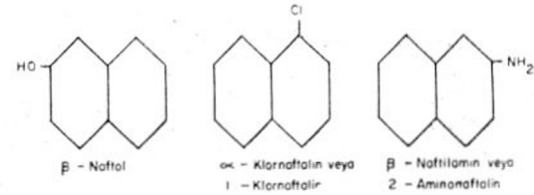
**III. Özellikleri:** Kimyasal saf naftalin beyaz parlak, irili-ufaklı pullar halinde kristal bir maddedir. Erime noktası 81°C, kaynama noktası 218°C dir. Herkes tarafından bilinen karakteristik bir kokusu vardır. Suda hiç çözünmez, soğuk alkolde gayet az, fakat sıcak alkolde ve eterde çok çözünür. Havada yavaş yavaş kendiliğinden buharlaşır. Hava gazında ve kok gazında daima eser miktarda rastlanır.

Naftalinin kimyasal analizinden ve molekül ağırlığının tayininden  $C_{10}H_8$  formülü bulunmuş-

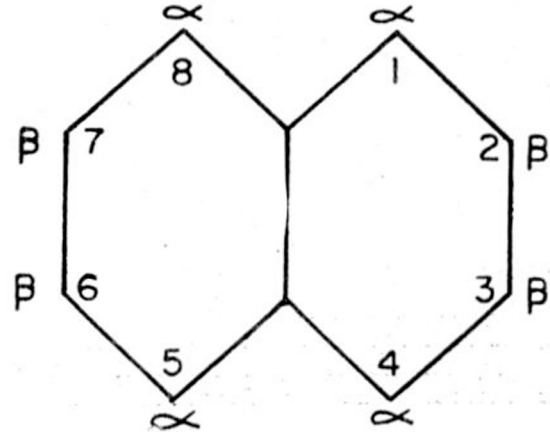
tur. Bugün bilinen açık formülü, Erlenmeyer tarafından teklif edilmiş, daha sonra Graebe tarafından isbatlanmıştır. Bu formül, iki karbon atomu müşterek olan iki benzen halkasından meydana gelmiştir:



Graebe, naftalindeki iki benzen halkasının mevcudiyetini, bazen halkalarından birine  $NO_2$  grubu getirmekle isbatlanmıştır. Oksidlenme neticesinde  $NO_2$  grubunu havi ftal asid elde edilmiştir. Bu da, naftalinde ftal asidde bulunan benzen halkasından başka ikinci bir benzen halkası mevcut olması lâzımgeldiğini ve ftal asidde orto-durumunda müşterek olması icabettiğini göstermiştir. Naftalin halka sistemine bir substituent girerse, iki izomer bileşik meydana gelir. Substitue atom veya atom grubu, iki halkadaki müşterek karbon atomuna komşu ise ( $\alpha$ ), uzakta ( $\beta$ ) durumundadır:



Komplike naftalin türevlerinde karbon atomları aşağıdaki tarzda numaralanır:



Naftalin sisteminin tamamen aromatik olmadığı, bir halkasının daha kolay yükseltgenmesinden anlaşılır, yani naftalin sistemi benzen sisteminden çok daha kolay yükseltgenmeye yatkındır. Fakat halkalardan biri, bir defa bozuldu mu, geriye kalan halka tam aromatik bir benzen halkası olur ki, bu da pek daha dayanıklıdır. Naftalin, derişik nitrat asidiyle  $\alpha$ -nitronaftalin verir, bunun oksidlenmesinden ftal asidi, indirgenmesinden  $\alpha$ -aminonaftalin elde edilir.  $\alpha$ -aminonaftalinin oksidlenmesinden ftal asidi meydana gelir. Naftalin biraz dumanlı sulfat asidi ile biraz cıvanın katalitik etkisi altında ısıtılırsa ftalanhidridi kristalleri süblimleşir. Naftalin sodiyum malgaması ile indirgenirse, iki hidrojen alarak dihidronaftalin elde edilir. Naftalin nikel siyahının katalitik etkisiyle ve basınç altında hidrojenle tetrahidronaftalin (tetralin) cismini verir. Aynı şartlar altında ve fakat daha fazla hidrojenle dekahidronaftalin (dekalin) verir. Bütün bu hidre edilmiş mahsuller çözücü olarak endüstride çok kullanılırlar. Bu hidre edilmiş mahsuller geçen genel savaşta benzin yerine kullanılmıştır. Kaynar naftalinden  $Cl_2$  gazı geçirilirse,  $\alpha$ -Klor-naftalin elde edilir. Bromla muamele edilirse,  $\alpha$ -Bromnaftalin meydana gelir. Naftalin derişik sulfat asidiyle  $80^\circ C$  de  $\alpha$  naftalinsulfon asidi,  $160^\circ C$  de  $\beta$ -naftalin-sulfon asidi verir. Naftalinden türeyen fenollere (naftol) denir, fenol gibi kokarlar.  $\alpha$ -Naftol  $94^\circ C$  de,  $\beta$ -Naftol  $122^\circ C$  de

erir. Boya endüstrisinde diazobileşikleriyle azoboyalarını teşkil ederler. Naftollerin amonyaklı çinko-klorürle muamelesinden naftilaminler teşekkül eder.  $\alpha$ -Naftilamin,  $50^\circ C$  de eriyen pis kokulu, renksiz pul şeklinde Naftilaminler anilin gibi diazote edilirler ve fenollerle boyar maddeleri teşkil ederler. Naftoller, naftalin - sulfon asidlerinin KOH ile eritilmesinden elde edilir.  $\alpha$ -Naftalin-sulfon asidi  $90^\circ C$  de,  $\beta$ -Naftalin-sulfon asidi  $124^\circ C$  de erir.  $\beta$ -Naftolun benzonik asid yaptığı benzo-Naftol ile salisil asidle yaptığı  $\beta$ -Naftol-salisilat, bağırsak temizleyici olarak kullanılır,  $\beta$ -naftol-salisilat eczahanelerde (betol) adıyla satılır.

**IV. Kullanılması:** Naftalin endüstride bir çok sahalarda kullanılmaktadır. Bunları başlıca dört grupta toplamak mümkündür:

a) Sentetik organik boyar maddelerin elde edilmişinde kullanılan naftoller, naftilaminler gibi intermediatlara ham madde olarak,

b) Oksidasyon metodu ile ftal asidi anhidridi elde edilmişinde ham madde olarak,

c) Tetrahidronaftalin, dekahidronaftalin gibi çözücülerin elde edilmişinde,

d) Güve ilacı ve insektisidlerin elde edilmişinde.



# Ftalik Asit ve Ftalik Anhidrit

Yazan:

**Asım TOSUN**

Kim. Y. Müh.

Ftalik Asit ilk defa 1836 da Laurend tarafından 1, 2, 3, 4 tetraklor naftalinin nitrik asit ile oksidasyonu yolu ile elde edilmiştir. 19. Asrın ikinci yarısına kadar teknikteki ehemmiyeti anlaşılmamıştır. Bu tarihten sonra, Avrupa'daki ve Amerika'daki birçok müesseseler tarafından geliştirilmiş ve sanayide bugünkü yerini almıştır.

Ftalik Asit renksiz iğne veya pul görünüşünde olup rombik veyahut da monoklinik şekillerde billürleşen, 200 C° nin üstünde de bozulan bir maddedir. Türkiye'de Ftalik Anhidrit ve türevleri kullanılmaktadır. Halen 5000 ton civarında olan bu ihtiyaç ithalât yolu ile giderilmektedir. Talep miktarının 1972 de 12.000 ton olacağı ve 1979 da 15.000 tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. İthal fiyatları ortalama CIF 2.600 TL. civarındadır. Bu maddeye olan ihtiyaç zamanla artmakta, sık sık Avrupa Piyasasında bulunamamakta ve fiyatlar (CIF) 4.500 TL. kadar çıkmaktadır. Maddenin bulunmayışı yerli imâlâtı aksatmakta ve en azından mamûl kalitesinin bozulmasına sebebiyet vermektedir.

Ftalik Anhidrit, boya sanayiinde, boyanın dayanma mukavemetine, yüzeye yapışma kabiliyetine artıcı yönde tesir eder, ve aynı zamanda fleksibl olması itibariyle çok kullanılır. Bu sahada daha çok alkid reçinelerinin imâlâtında tercih edilen bir maddedir.

Ftalik Anhidritin en çok kullanıldığı sahalardan biri de plastik sanayiidir. Ftalik Anhidritin monohidro alifatik alkollerle vermiş olduğu esterler, (dioktilftalat, di izo oktilftalat, dimetil, di etil, di-nbutil, di amil, di-n-hexil bileşikleri gibi) bu sahada plastizan olarak çok kullanılır. Bunlardan di etil, di metil gibi az karbonlu esterler bilhassa sellüloz asetat bileşiklerinde kullanılmaktadır.

Bu gruptaki diğer birleşiklerin kullanılış sahası daha geniş olup meselâ di alifftalatlar plastizan olarak kullanıldığı gibi poliester reçineleri için solvent olarak da kullanılır.

Ftalik Anhidridin diğer kullanılış sahalardan biri de boya ve türevlerinin imâlidir. Bu meyanda Ftalik Anhidridin benzer ve diğer aromatik hidrokarbonlarla, Friedel-Crafts reaksiyonu yaparak verdiği antrakinon boyaları, ksantanat boyaları, fluorosein ve türevleri (eosin, bengal kırmızısı, siyanosin vs.), Rhodamine vs. gibi daha birçokları sayılabilir.

Benzoik asit imâlâtında Ftalik Anhidrit ve ftalik asit kullanılır. Ayrıca, küçük miktarlarda ilâç sanayinde kullanılır. Meselâ fenolftalein, sulfathalidine gibi. Ftalik Anhidridin diğer kullanılış alanlarından biri de metal veya asit tuzları istihsalidir. Sodyum tuzu cüzi miktarda tannin sanayinde, bakır kurşun ve kobalt tuzları boya sanayinde kurutucu olarak, diğer taraftan bütün bu tuzlar oksidasyon ve polimerizasyon proseslerinde katalizör olarak vazife görürler. Kauçuk Sanayinde vulkasit olarak kullanılırlar.

Ftalik Anhidridin kullanılış sahası ortalama olarak aşağıdaki gibidir.

## Kullanma sahası

|                  |    |
|------------------|----|
| Plastizan olarak | 55 |
| Reçinelerde      | 35 |
| Boyalarda        | 4  |
| Muhtelif         | 6  |

Ftalik Asidin izomerlerinden en mühimlerini arasında tri-ftalik asid yer alır. Bunlardan tereftalik asid daha ziyade poliester Dacron, Terylene gibi sentetik ve tekstürize iplik ve dokunmuş kumaşların imâlâtında kullanılır.

Ayrıca Tereftalik asid ve izo-ftalik asidin imâlâtı başka yollardan da mümkündür. Bununla beraber Ftalik Anhidritten gidilmek suretiyle de tereftalik asid istihsal edilebilmektedir.

Ftalik Anhidrit imâlâtında kullanılan ham maddeler naftalin ve o-ksilendir. Bu prosesde kullanılan naftalinin ortalama analizi:

E.N. min 75,5°C (ortalama 78°, 5°C.)  
 Kükürt min % 0,2 max % 0,6  
 Azot max % 0,2  
 Kül max % 0,13  
 Şeklinde olmalıdır.

O-Xylene % 95,97 ve 98 olarak kullanılabilir. Bu iki ham madde tek-tek veya karışım olarak kullanılabilirler. Karışım olarak kullanıma daha ziyade alternatif şekilde bu ham maddelerin kullanılması tarzında olur.

Ham maddelerden O-ksilen daha çok tercih edilmektedir. O-ksilen kullanıldığında verim % 93-94 dır. Naftalin kullanılması halinde ise verim % 83-87 dir. Ayrıca, O-ksilen kullanılması halinde lüzumlu yatırım miktarı ile elektrik su, yakıt... vs. sarfiyatları naftalin kullanmasına nazaran daha azdır. Durum böyle olmasına rağmen ham madde seçimi daha ziyade tesisi kuracak olan memleketin şartlarına tabi olmaktadır.

Yeteri kadar O-ksilen imâlâtı olmıyan memleketlerin naftalin veya naftalin-O-ksilen karışımı kullanmaları daha iktisadi olmaktadır. Zira naftalin kömür endüstrisinden elde edilebilir ve bahsettiğimiz sahada değerlendirilebilecek haldedir.

**TABLO II**

**Ftal Anhidrit imâlâtında ton mamul başına ortalama sarfiyatlar.**

|   | Naftalin Prosesi       | O-ksilen Prosesi     |
|---|------------------------|----------------------|
| Naftalin                                      | 1120-1250 kg           | —                    |
| O-ksilen                                      | —                      | 1060-1160            |
| Elektrik                                      | 300-1100 kwh           | 800-1000 kwh         |
| Soğutma suyu                                  | 100-150 m <sup>3</sup> | 50-65 m <sup>3</sup> |
| Yakıt (9.400 kcal/kg)                         | 90-150 kg              | 100-150 kg           |
| İnert gaz (N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ) | 25-30 m <sup>3</sup>   | 1-3 m <sup>3</sup>   |

O-ksilen kullanılması halinde, kurulu kapasitenin % 15 i kadar düşük çalışıldığında 1 ton mamul başına sarf edilen O-ksilen ve elektrik enerjisi sarfiyatı da % 10-15 kadar düşürülebilir.

Türkiye için ham madde bakımından durum özellikler göstermektedir. O-ksilen imâlâtı, ikinci beş yıllık kalkınma plânı gerğince, petro-kimya tarafından yapılacaktır. İlk plânda üretilecek O-ksilen miktarı senede 7000 ton civarında olacaktır. Bu ise 6000 ton ftal anhidride tekabül etmektedir. Halbuki aynı tarihte Ftal Anhidrit ihtiyacı 12.000 ton civarında olacaktır. Dolayısıyla, geri kalan ham madde ihtiyacı ise naftalin kullanılarak karşılanacaktır. Diğer taraftan bu

günkü yıllık naftalin üretimimiz 2000 ton civarında olup, tek başına ham madde ihtiyacını karşılayamaz. Bu itibarla iki ham maddeyi de kullanan bir tesis memleket şartları bakımından en uygun olacaktır. Aynı düşünce ile hareket eden Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu 1969 da faaliyete geçecek ve memleket şartlarına uygun, rantabl çalışacak bir tesisi kurmaktadır. İlerde tevsî de edileceği bildirilen tesiste istihsal edilecek Ftal Anhidrid fiat ve kalite itibariyle dünya piyasasıyla rekabet edecek durumda olacaktır.

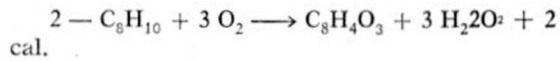
Bu tesiste Ftal Anhidridin imâlât şekli akım şemasında gösterilmiştir:

Ham madde (O-ksilen veya naftalin veyahut da bu iki madde) tanktan bir tartı aparatına alınır, buradan immersiyon pompası vasıtasıyla bir rotametreye oradan da bir temperatur ayarlayıcısına sevk edilir. Diğer taraftan bir kompresör vasıtasıyla temin edilen hava filtreden geçirildikten sonra bir ön ısıtıcıda ısıtılarak karbüratüre gönderilir. Burada temperatur ayarlayıcısından gelen ham madde ile karıştırılır. Ham maddenin hava ile karışımına dikkat etmek gerekir, zira daima patlama sınırına girilebilir. Bu oran 1 m<sup>3</sup> hava başına naftalin için 51 gr. orto-ksilen için 47 gr. olarak hesaplanmıştır. Pratikte daima bu değerlerin altında çalışmak icab etmektedir. Ham maddelerden yalnız naftalin kullanıldığı takdirde tartı aparatı ile ham madde tankının dıştan ısıtılıp naftalinin eritilmesi icap eder. O-ksilen veya O-ksilen-naftalin karışımı halinde böyle bir ısıtmaya lüzum yoktur. Bu şekilde temin edilen ham madde - hava karışımı reaktöre verilir. Buradaki tepkime bir oksidasyondur.

Reaktörde; naftalin kullanıldığı takdirde,  

$$1 - C_{10}H_8 + 4,5 O_2 \longrightarrow C_8H_4O_3 + 2 O_2 + 2 H_2O + Q \text{ cal.}$$
 reaksiyonu,

O-ksilen kullanıldığı takdirde ise,



reaksiyonu vuku bulur.

Bu reaksiyonların yanında bazı yan reaksiyonlar da olur. Naftalin kullanıldığı takdirde naftakinon, maleik anhidrid, benzoik asid yan ürün olarak meydana gelir. O-ksilen kullanıldığı zaman ise maleik anhidrit ve benzoik asid yan ürün olarak teşekkül eder.

1 ve 2 No.lu reaksiyonlar exotermik olup meselâ 1 numaralı reaksiyonda 1 kgr. naftalin başına 3330 kalori ısı açığa çıkar, fakat zaman zaman ve bilhassa yüksek temperaturde çalışan

katalizör tipleri için, tam yanma olabilir. Bu takdirde intişar eden ısı naftalin için 5000 cal/kgr. dir. O-ksilen halinde bu ısı 5600 cal./kgr. dir. İntişar eden bu ısının alınması için çeşitli metodlar kullanılmıştır. Cıva yolu ile ısının alınması bugün için mahzurlarından ötürü hemen hemen terk edilmiştir. Bunun yerine  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  ve  $NaNO_2$  tin ötektik karışımı kullanılmaktadır. Bu karışım sonradan su ile soğutulup buhar üretilir. Elde edilen buhar bütün sistemin buhar ihtiyacını karşıladığı gibi bir miktar da artar.

Kullanılan katalizörün esasını vanadyum pentaoksidi teşkil eder. Katalizörler yüksek sıcaklıkta çalışan katalizörler ve düşük sıcaklıkta çalışan katalizörler olmak üzere iki tiptir. Bu mevzuda ilgili firmalarca birçok araştırmalar yaptırılmış ve binlerce patent alınmıştır. İlk başlarda katalizörün ömrü çok kısa olmasına rağmen, araştırmalar ilerledikçe 6 sene kadar uzun ömürlü olanlarda imâl edilebilmiştir. Halen bu mevzuda ilgili bütün memleketlerde araştırmalar devam etmektedir.

Reaktörler sabit yatak ve fluidize yatak olmak üzere iki tip üzerinde faaliyet gösterirler. Kullanılan ham madde cinsine göre bu iki tipin birçok avantaj ve dezavantajları vardır. Bugünkü her iki ham maddeyi kullanan sistemlerde, sabit yatak tipi tercih edilmektedir.

Reaktörden alınan gaz karışımı kondensatörde soğutulur ve mamül ham Ftalik Anhidrit ola-

rak depo edilir. Bilâhare, tankdan alınan Ftalik Anhidrit destilasyon kolonundan ve (flaker) den geçirilerek ambalajlanıp piyasaya sevk edilir.

#### Ftalik Anhidridin özellikleri :

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| E.n. ....                     | 130.8 °C  |
| K.n. ....                     | 284.5 °C  |
| $d^{20}$ ....                 | 1.527   |
| Vizkosite (Mili-poise) ...    | 5.5 <sup>220</sup> , 6.4 <sup>197</sup> , 11.9 <sup>133</sup> |
| Yüzey gerilimi (dynelan) ...  | 35.49 <sup>155</sup> , 32.70 <sup>180</sup>                   |
| 26-9 °C de ısınma ısısı ...   | 0,2627 Cal/gr. C°   |
| Ergime ısısı kg-cal/mole ...  | 5.48  |
| Buharlaştırma kg-cal/mole ... | 12.91   |
| Suda çözünme ısısı 25 °C      |   |
| kg/cat/mole ...               | 10.500  |

Çözünürlük (100 gr çözücüde gram olarak)

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| Suda 25 °C ...             | 0.6     |
| Etil alkolde ...           | Çok az  |
| Etil eterde ...            | Çok az  |
| Karbon sülfürde 20°C ...   | 0.7     |
| Gormik asitte (% 95) 20 °C | 4.7     |
| Piridin de 20 - 25 °C ...  | 80      |
| Benzende ...               | Çözünür |

#### LİTERATÜR

- 1 — Phthalic Anhydride (Bull) Allied Chemical and Dye Corporation
- 2 — 5. Am. chem. soc. (1961)
- 3 — Chem. Eng. Progress (1963)
- 4 — Kırk - Othmer (10) 584
- 5 — Beilstein 4 th. ed. Vol. IX.

