

KİMYA

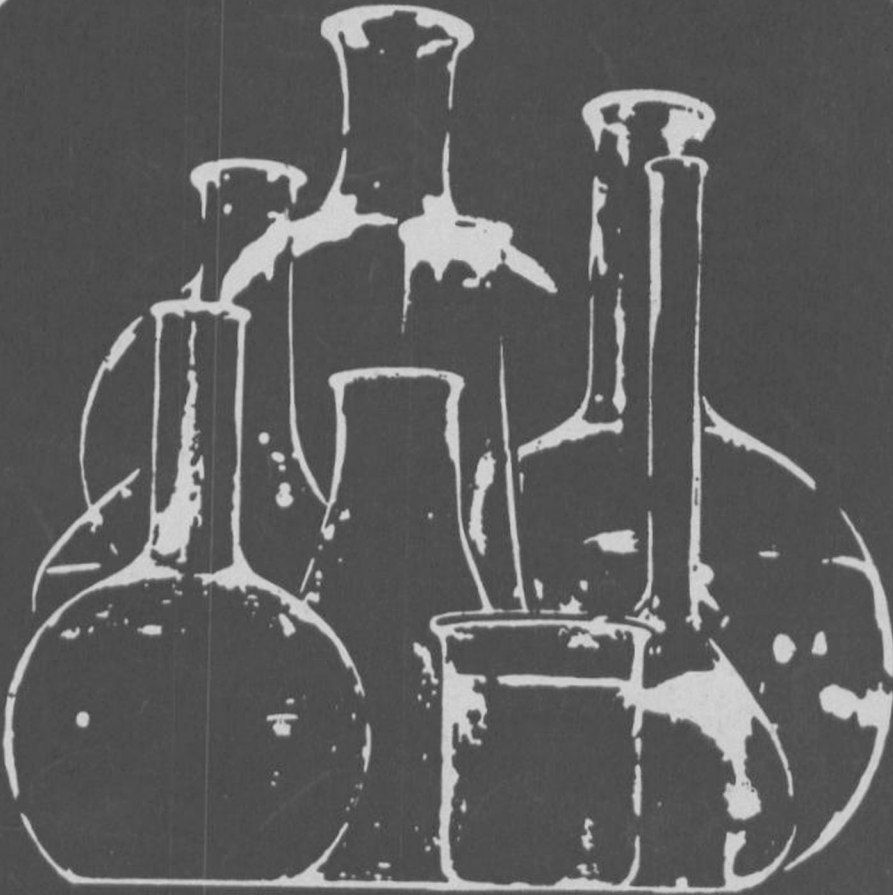
YIL : 10

CİLT : 5

SAYI : 50

ARALIK 1971

MÜHENDİSLİĞİ



KİMYEVÎ MADDELERDE HİZMETİNİZDEYİZ

- ASİTLER
- SINÂÎ TUZLAR
- „ BAZLAR
- „ GAZLAR
- DETERJAN HAM MADDELERİ
- MİNERAL TOZLARI
- SOLVENTLER

Teknik Ticaret

“KİMYEVÎ MADDELER”

Merkez Büro : Unkapanı, Gümüşpala Caddesi No. 2 İSTANBUL
Telefon : 22 43 35 (4 hat). Telgraf : NURTEKNİK - İSTANBUL

(Şekil : 5) de, bütün reaksiyonlar şematik olarak gösterilmişlerdir.

Yazarlar, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na, bu çalışmalar süresince göstermiş oldukları yardımlardan ötürü teşekkürü bir borç bilirler.

Literatür :

- 1) P. Bazy, MTA., Kasım 1965, Ankara; H. Beer, MTA. Rapor, 1966, Ankara; A.Y. Yacan,

MTA. Rapor 1967, Ankara.

- 2) R. Tolun TBTA Mühendislik Araştırma Grubu, 1966 Ankara.
- 3) N. Eray, MTA Rapor 1966, Ankara.
- 4) A. Payne, Chem. Proc. Eng., 1966, 1-6; ayrıca bak. Odda - Prosesinin modifikasyonu ile ilgili çeşitli patentler.
- 5) W. H. Waaggamen, Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers, 2. Baskı Reinhold Pub. Corp, 1960
- 6) Yayınlanmamış çalışmalar, F. Akın, 1969



KİMYA — 38



nun
avrupa kalitesindeki
BOYA ÇEŞİTLERİ



dURMUŞ **y**AŞAR VE **o**ĞULLARI
BOYA, VERNİK VE REÇİNE FABRİKALARI - İZMİR

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 MECMUASI

T.M.M.O.B.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına
İmtiyaz Sahibi ve Sorumlu Müdür
Hicri YALÇINSOY



Kimya Mühendisliği Mecmuası
Yayın Kurulu

Prof. Dr. Turgut BALKAS

Utku SADIK

Kâmuran AĞANER

Nuri ÖZDEN



İdare Merkezi :
Ziya Gökalp Cad. No. 22/9
Yenışehir - Ankara
Tel. : 12 79 28



Dizilip Basıldığı Yer :
T. Odalar Birliği Matbaası



Kişiler :
Kilgencilik K.



Abone Bedeli :

Sayısı 7.50 TL.
Yıllık (6 sayı hesabile) 45,— TL.



İlan Tarifesi :

Dış kapak tam sahife (Renkli)	1000
Dış kapak yarım sahife (Renkli)	600
İç kapaklar tam sahife tek renk	700
İç kapaklar yarım sahife tek renk	400
İç kapak 1/4 sahife tek renk	200
Metin sahifeleri tek sütun cm ²	20

Devamlı ilânlardan %20 indirme yapılır.



- ★ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.
- ★ Gönderilen yazılar negredilsin veya edilmesein iade edilmez.
- ★ İki ayda bir çıkar.
- ★ Yazılardaki düşünce ve kanaatler ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.
- ★ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.
- ★ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da çıkan ilânlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

İÇİNDEKİLER

TÜRKİYE'DEKİ DÜŞÜK TENÖRLÜ FOSFATLARDAN NİTRO - FOSFAT ELDE EDİLMESİ İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI ... 3

Prof. Dr. E. WEINGARTNER
Kimya Müh. Ferit AKIN

ÇOK DEĞİŞKENLİ ARAŞTIRMA METODU İLE OPTİMİZASYON ... 11

Kimya Y. Müh. İlker KAFALI
Kimya Y. Müh. Dr. Oktay BEŞKARDEŞ

ETİLEN HAM MADDELERİ VE İSTİHSAL EKONOMİSİ 17

Kimya Y. Müh. Zeki AYKUT

ŞEKERİN NİTRİT ASİT İLE OKSİDASYONU, OKZALİK ASİDİN ELDE EDİLMESİ ... 23

Kimya Y. Müh. Müjgân SELÇUK

NARSİMHAN FÖRMÜLÜ İLE BUHARLAŞMA ISISININ HESAPLANMASI ... 25

Kimya Y. Müh. Cavit AYDEMİR

MESLEKDAŞLARIMIZI TANIYALIM ... 28

TÜRKİYEDEKİ DÜŞÜK TENÖRLÜ FOSFATLARDAN NİTRO-FOSFAT ELDE EDİLMESİ İMKÂNLARININ ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. E. WEINGAERTNER

Kim. Müh. Ferit AKIN

1. Giriş ve Genel Düşünceler :

1. Mardin Mazıdağı civarında, muhtemel istihsal edilebilir rezervi 260 milyon ton olan ve % 10 - 15 P_2O_5 ihtiva eden düşük tenörlü fosfat yatakları mevcuttur. Bunlar bir zenginleştirme prosesine tabi tutulmaksızın ekonomik bir super - fosfat istihsalı için elverişli değildir (1)*. Diğer kısım çoğunlukla kireç taşından ve az miktarda (% 2 kadar) SiO_2 ve Fe_2O_3 den ibarettir.

2. Dahlit olarak bulunan kalsiyum fosfat, kireç taşının kalsinasyonu suretiyle zenginleştirilmeye çalışılmıştır (2). Fakat elde edilen söndürülmüş kireç miktarı, bu civarda kullanılacak olandan çok daha fazladır ve uzun mesafelere taşınması da rantabl değildir.

3. Flotasyon yoluyla zenginleştirme ve selektif kırma denenmiş olmakla beraber aynı şekilde rantabl olmayan neticeler vermişlerdir (6).

Kireç taşı içine gömülmüş olarak bulunan kalsiyum fosfat, balık dişlerinden ve diğer deniz fosillerinden meydana gelmektedir ve içinde bulunan kireç taşından tamamen ayrırtilebilir küre veya benzeri şekillerde müşahade edilmektedir.

Madencilik yönünden rantabl bir işletmenin mümkün olacağı ilk hesaplar neticesinde ortaya çıkmış olup, bu düşük değerli fosforitlerin ekonomik bir şekilde gübre sanayinde değerlendirilmesi arzu edilmektedir. (3)

Teknik bir değerlendirme şimdilik sadece fosfat gübresi olarak mümkündür, zira bir super fosfat istihsalı bu şartlarda imkânsız kabul edilmelidir. Bu durumda açık kalan, denenebilecek diğer bir yol da nitro - fosfat üretilmesidir (4). Burada gerekli olan amonyak ve nitrik asidin, halen mevcut olan ve tevsiî düşünülen bir **azot gübre sanayinin** marnülleri olması, bu imkândan faydalanmayı daha da cazip kılmaktadır. Böylece, Türkiye'nin kendi imkânları ile ve ekonomik olarak fosfor gübresi istihsal etmesi, istikbalde oldukça cazip olacaktır.

2. Ulaşılmak istenilen hedef ve gerekli reaksiyon etapları :

Yukarıda açıklanan düşünceden gidilerek, deneysel olarak Mazıdağı fosfatlarını HNO_3 muamelesi, amonyasyon +) ve karbo - amonyasyon yoluyla sitrat içinde çözülebilir dikalsiyumfosfat haline dönüştürmek ve aynı zamanda amonyum nitrat elde etmek üzerinde çalışıldı. Böyle bir muamele için, literatürdeki sayısız misâller göz önünde tutularak (5) aşağıda belirtilen ve açıklanan üç etap seçilmiştir.

2.1. Çeşitli mol oranlarına göre, kırılmış ham fosfatın zayıf nitrik asit ile (% 55 lik) muamelesi :

	HNO_3	mol
	CaO	mol
(1) $Ca_3 (PO_4)_2 + 6KNO_3 \rightarrow$	$3Ca (NO_3)_2 + 2H_3PO_4$	2,0
(2) $Ca_3 (PO_4)_2 + 4HNO_3 \rightarrow$	$2Ca (NO_3)_2 + Ca (H_2PO_4)_2$	1,33
(3) $Ca_3 (PO_4)_2 + 2HNO_3 \rightarrow$	$Ca (NO_3)_2 + 2CaHPO_4$	0,67
(4) $CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow$	$Ca (NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$	2,0

HNO_3 : CaO oranına göre birbirinden farklı mahsuller elde edilmektedir. Çözülmenin tamlığı ve asit ile muamelenin zaman ihtiyacı bakımından (1) ve (4) No. lu reaksiyonlar en elverişli olanlarıdır. Deneylerimizde, emin olma bakımından, cevher analizi vasıtasile hesaplanmış 2,1 lik bir HNO_3 : CaO oranı ile çalışılmıştır.

Çözme prosesinde ilk olarak % 55'lik HNO_3 konulmuş ve 430 devir/dak.lık bir karıştırma altında fosfat tekrar ve tekrar ilâve

1) Prof. Dr. E. Weingaertner, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

2) F. Akın, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

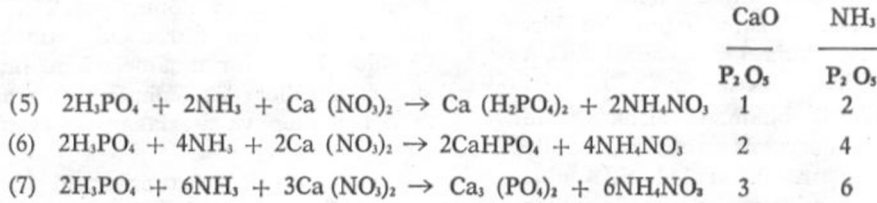
3) Parantez içindeki sayılar, makalenin sonundaki literatüre işaret etmektedirler.

(*) Amonyasyon = Amonyak ile muamele

edilmiştir. Az miktarda bulunan organik madde, başlangıçta büyük ölçüde köpük teşekkülüne sebep olmaktadır. Köpüğün, köpük kırıcıları vasıtasile bastırılması mümkündür. Çözeltilerin sıcaklığı 35 ilâ 55° C arasında değişmektedir. Çözünmemiş olarak kalan yaklaşık % 2 kadarlık kısım, üstten süzme veya santrifüj vasıtasile uzaklaştırılır, daha sonra bir problem yaratmadığı için çözelti içinde de bırakılabilir. Deneylerimizde, çözme ameliyeleri diskontinue olarak iki litrelik bir karıştırma kabında yapılmıştır. Aynı kab daha sonra amonyasyon reaksiyonlarının yapılması için de kullanılmıştır.

2.2. Asitli H_3PO_4 — $Ca(NO_3)_2$ çözeltilerinin amonyak ile muamelesi :

Bu ikinci ve en önemli reaksiyon etabında, gaz halindeki NH_3 , asitli çözeltiye pH — değeri kontrol edilerek verilmektedir. Aşağıdaki, toplam olarak yazılmış reaksiyonlar cerayan etmektedir.



Bu muamelenin gayesi, 6 No. lu reaksiyonun ceryan edebilmesi için mümkün olan en uygun şartları meydana getirmektir. 5 No. lu reaksiyon, imkân nisbetinde önlenmelidir, aksi takdirde su içinde çözünen monokalsiyumfosfat teşekkül eder. Bu, kaybolmuş sayılmaz, fakat az miktarda NH_4NO_3 içinde bulunur. Ortamda yüksek oranda NH_3 bulunması çözülmeyen Trikalsiyumfosfat meydana gelmesine sebep olur (bilhassa yüksek sıcaklıkta) : zira bu reaksiyon 40°C üstünde çok çabuk cereyan eder. Burada ara kademeler, her seferinde teşekkül eden, suda çözülebilen ve

daha sonra kalsiyum fosfata dönüşen amonyum fosfatlardır.

En uygun çökeltme şartlarını tesbit etmek için, çeşitli son pH değerlerine kadar muhtelif amonyasyon reaksiyonları yapılarak, bunların mahsulleri ayrılıp, analiz edilmiştir. Böyle bir serinin neticeleri (Tablo: 1) de gösterilmiş olup, yukarıda izah edilen neticeleri tasdik etmektedir.

(Şekil: 1), tespit edilen çeşitli pH değerlerinde elde edilen çökeltilerin toplam P_2O_5 oranlarını ve bunların sitrat asidi içinde çözünen ve çözünmeyen kısımlarını vermektedir. Buradan, pH değeri arttıkça sitrat içinde çözülebilir P_2O_5 oranının azaldığı görülmektedir. Böylece artan NH_3 oranı ve bunun tesir müddeti ile sitrat içinde çözünmeyen trikalsiyum fosfat fazla miktarda çökelmekte veya meydana gelmiş olan $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ 'a dönüşmektedir.

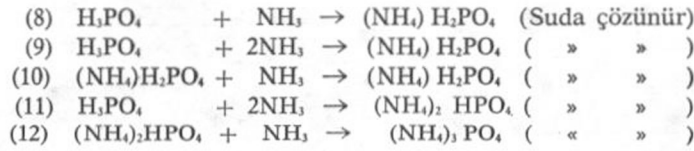
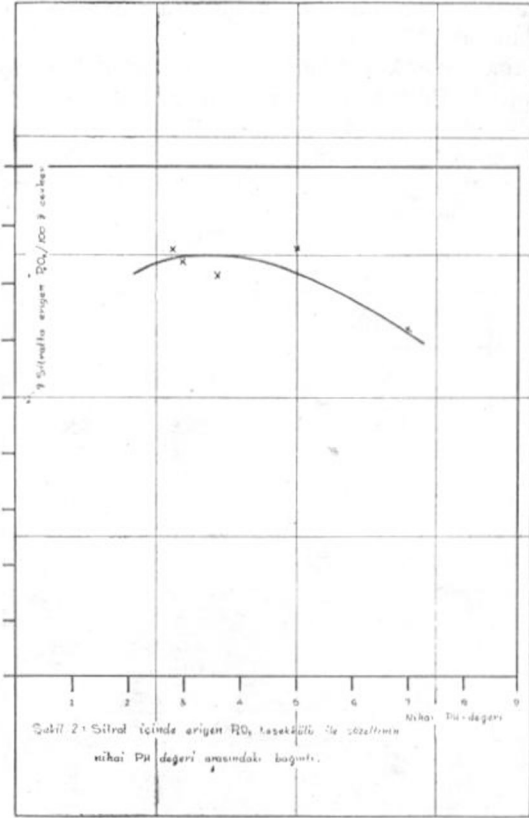
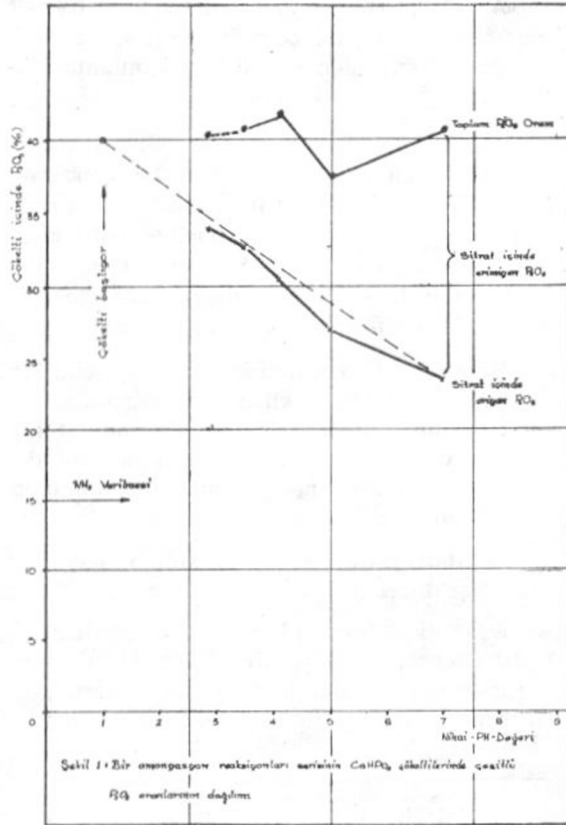
Yükselen pH değeri ile birlikte, çökeltinin mutlak miktarı da artmakta olduğundan ve meydana gelmiş olan sitrat içinde çözülebilir P_2O_5 oranı da henüz yüksek olduğundan (Şekil: 2) sitrat içinde çözülebilir P_2O_5 'in mutlak miktarı pH = 5'e kadar muhafaza edilebilmekte, fakat bundan sonra çok çabuk azalmaktadır. Bu da neticede $CaHPO_4$ 'ın $Ca_3(PO_4)_2$ a dönüştüğünü göstermektedir.

Bu gözlemler neticesinde aşağıda belirtilen reaksiyonların proses esnasında cereyan etmesi ihtimali dahilindedir:

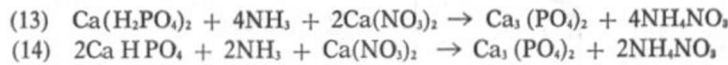
(Tablo : 1)

H_3PO_4 — $Ca(NO_3)_2$ çözeltilerinin çeşitli son pH değerlerine kadar amonyak ile muamelesi

Deney No.	Son pH	Çökeltin'in Toplam	P ₂ O ₅ oranı %		Faydalılabılır %	CaHPO ₄ çökeltisi	Sitrat çözülebilir	Oranı %
			çözünür	çözünmeyen		g/100 cevher	P ₂ O ₅ g/100 cevher	
1	2,85	40,3	34,1	6,2	84,6	22,2	7,57	4,3
2	3,00	40,7	32,9	7,8	80,8	22,4	7,37	3,1
3	3,60	41,7	30,6	11,1	73,4	23,4	7,15	3,0
4	5,00	37,4	27,1	10,3	72,4	27,0	7,60	5,2
5	7,00	40,5	23,4	17,1	57,8	26,6	6,22	3,7



Bu ara reaksiyonlarından (8) başlangıçta az miktarda NH_3 ilâvesile, (9) ve (10) ise daha fazla NH_3 ilâvesile ve tercihan alçak sıcaklıklarda cereyan etmektedirler. H_3PO_4 'ün nötralizasyonunun sonuna doğru (11) ve (12) numaralı reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Amonyumfosfatlar total reaksiyonları (5), (6) ve (7) No. lu eşitliklerle verilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ile meydana gelen reaksiyonların, ara reaksiyonlarını teşkil etmektedirler. Fazla miktarda NH_3 bulunması halinde, çökeltinin içinde aşağıda belirtilen, tercihan yüksek sıcaklıklarda cereyan eden ve arzu edilmeyen trikalsiyum fosfat teşekkülüne sebep olan reaksiyonların meydana geleceği düşünülebilir:



Uzun reaksiyon müddetinde, amonyak ilâvesinin sonuna doğru fazla miktarda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ teşekkülü, (7) No. lu ve onun ara reaksiyonları olan (11) ve (12) No. lu eşitliklere göre ve ay-

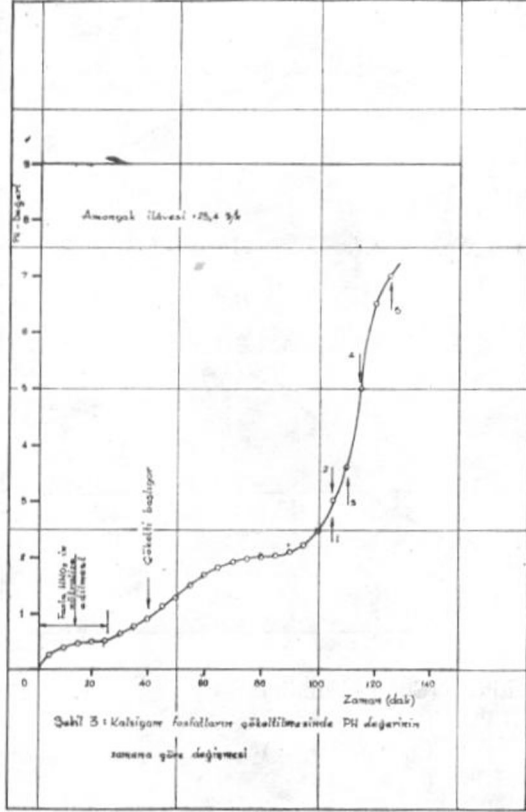
rica (13) ve (14) No. lu reaksiyonlara göre cereyan edebilir. Bu reaksiyonlar fazla miktarda NH_3 ve yüksek sıcaklıkta hızlanmaktadır, dolayısıyla her iki hal de önlenmelidir.

(Şekil: 3) de bir amonyak muamelesinin zamana bağlı olarak akışı pH değeri esas alınarak, gösterilmiştir. Burada aynı zamanda, amonyak ilâvesine ara verildiği noktalarda belirtilmiştir. Başlangıçta fazla miktarda bulunan NHO_3 doyurulduktan sonra, hızla artan miktarda CaHPO_4 çökelmektedir. (Şekil: 4) de, zamana bağlı olarak her bir reaksiyon ürününün artış ve azalışı gösterilmiştir. Sitrat içinde çözülmeyen P_2O_5 teşekkülünün eğiminden, te-

şekkül hızı hesaplanabilir. Bu, 0,142 g sitratta çözünmeyen P_2O_5 /dakika veya buna tekbül eden 0,001 Mol P_2O_5 /dak. dır.

Teşekkül eden CaHPO_4 — çökeltisinin filt-

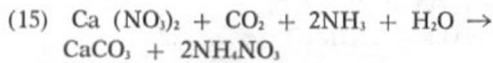
rasyon veya santrifuj yoluyla ayrılması, bundan sonra atılacak adımı teşkil etmektedir. İkinci olarak bahsedilen, daha tesirli bir metottur. Elde edilen tortunun, az miktarda da olsa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ihtiva ettiğinden, su ile yıkanması gerekir.



2.3. Birleştirilmiş CO_2 — NH_3 — muamelesi:

Bundan sonra yapılması gereken iş, şimdi sadece $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve NH_4NO_3 ihtiva eden çözeltili CO_2 ve NH_3 göndermek suretiyle, CaCO_3 'u ayırmak ve NH_4NO_3 elde etmektir. Bu proses sırasında pH değeri 7,5 ilâ 8 arasında tutulmalıdır, zira daha aşağı pH değerlerinde (6) CO_2 nin absorpsiyon hızı çok küçülmektedir. Dönüştürme için gerekli CO_2 ve NH_3 miktarları fil ratın bileşiminden gidilerek hesaplanmalıdır.

Fazla miktarda verilen gazlar, NH_3 , HCO_3 teşekkülüne sebep olmaktadır, b1 ise çeşitli tesirlerle ayrışıp, kaybolmaktadır. Aşağıdaki basit dönüşüm meydana gelmektedir:



Çökelen kalsiyum karbonat ince taneli ve kesif bir şekildedir ve arzu edildiği takdirde kolayca ve basit olarak filtre edilebilir. Çözelti şimdi sadece NH_4NO_3 ihtiva etmektedir.

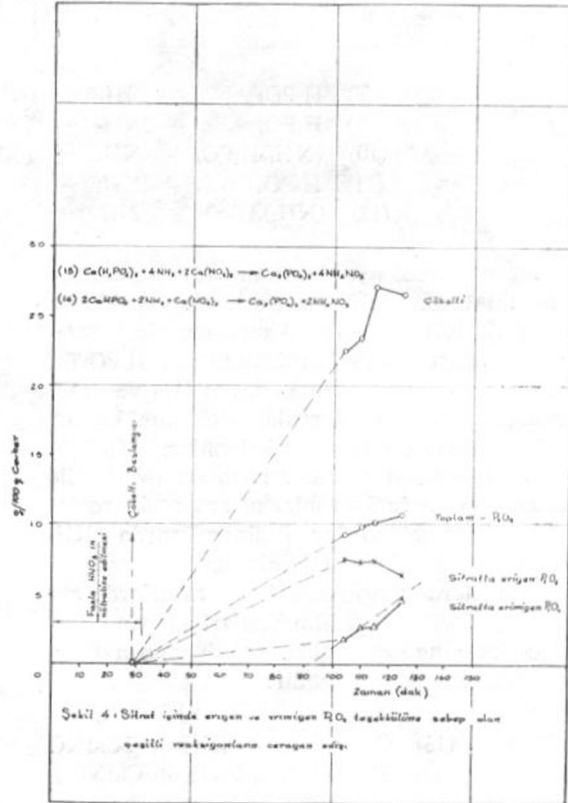
Az miktardaki Fe ve Al bileşikleri daha asit muamelesi sırasında çözeltiliye geçmiş ve NH_3 muamelesi sırasında çökeltilmiş bulunmaktadır.

Doğrudan doğruya granule edilmiş amonyum nitrat gübresi istihsalı için bir filtrasyon mutlaka lüzumlu değildir. NH_4NO_3 çözeltisi içindeki CaCO_3 çökeltilisiyle birlikte buharlaştırılır ve belirli bir ana erişildikten sonra, gayet ince ışınlar halinde fışkırtılmak suretiyle granule edilmiş gübre elde edilir.

Belirli bir N oranının ayarlanması için; karıştırma suretiyle gerekli ayarlama yapılabilir. Böylece, düşük değerli fosfatların tam bir hazırlama ve zenginleştirme prosesi neticesinde, ticarî bir gübre haline getirilmeleri mümkün olmaktadır.

3. Materyal bilânçosu ve kullanılma şekilleri :

B1 neticelerden, (Tablo: 2) de verilen % 11,6 P_2O_5 oranlı bir fosfatın 100 ağırlık biriminin işlenmesi esasına dayanan, bir materyal bilânçosu hesaplanabilir.



Proses neticesinde elde edilen mahsullerden teorik olarak aşağıdaki gübre karışımları elde edilebilir:

3.1. a) CaHPO_4 , karıştırılmadan % 40 sitrattan çözülebilir P_2O_5 ile kalmaktadır.

b) % 26 N ihtiva eden bir NH_4NO_3 granulatı elde edilmektedir.

= $161,0 \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 56,0 \text{ CaCO}_3 = 217,0$ granulat
= $23,6 \text{ CaCO}_3$ fazla olarak kalmaktadır.

(Tablo: 2) : Düşük değerli Mazıdağ fosfatlarının işlenmesine ait materyal bilançosu, 100 ağırlık birimi cevher esas olarak alınmış ve mol oranı olarak $\text{HNO}_3 : \text{CaO} = 2,1$ kullanılmıştır.

1. Giriş Materyali :

a. Ham fosfat (Taşı, Ocak 2 — 1)	
% 11,6 P_2O_5	100,0
b. HNO_3 , % 100 lük	127,0
c. NH_3 , Amonyasyon için (1,7 + 5,5)	7,2
d. NH_3 , Karbo - amonyasyon için	27,0
e. CO_2 , Karbo - amonyasyon için	35,0
f. Reaksiyon suyu (Eşitlik (15))	14,3

Toplam Giriş 310,5

2. Elde edilen :

a. CaHPO_4 — gübresi % 80 - 85 sitratta erir P_2O_5	22,2
b. NH_4NO_3 — gübresi, saf (% 34 N)	161,0
c. CaCO_3 , çökeltilmiş	79,6
d. Asitte çözülme tortu	2,3
e. CO_2 , teşekkül eden	31,4
f. Reaksiyon suyu (Eşitlik (4))	12,9
g. Kayıplar	1,1

Toplam elde edilen 310,5

3.2. a) CaHPO_4 , karıştırılmadan % 40 sitratta çözülebilir P_2O_5 ile kalmaktadır = 22,2 ağırlık birimi,

b) Toplam CaCO_3 ve NH_4NO_3 'ün kullanılması suretiyle, % 23 N ihtiva eden bir granulat elde edilmektedir:
= $161,0 \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 79,6 \text{ CaCO}_3 = 240,6$

3.3. a) Her üç ürün, elde edilme oranlarında, karıştırılarak 266,2 ağırlık birimi nitro-fosfat gübresi elde edilmektedir. Bu % 21,1 N ve % 3,7 sitratta eriyen P_2O_5 ihtiva etmektedir.

3.4. a) 3.1'de belirtildiği üzere 217 ağırlık birimi % 26 N'lu NH_4NO_3 granulatı elde edilir.

b) Artan CaCO_3 , CaHPO_4 ile karıştırılır ve $22,2 + 23,6 = 45,8$ ağırlık birimi fosfat gübresi elde edilir. Bu, % 19,5 sitratta eriyen P_2O_5 ihtiva eder.

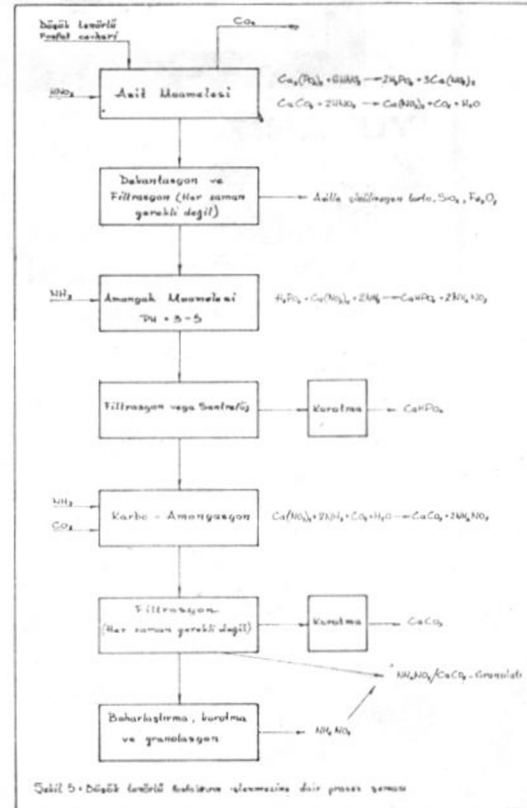
Daha başka birçok kombinasyonlar imkân dahilindedir. Bütün produksiyon ham fosfat

üzerinden hesaplanırsa, 100 t yukarıda bileşimi verilen cevherin işlenmesi için 564 t N'a tekabül eden bir NH_3 istihsalı öngörülmelidir. Bunun yarısı, 282 t N HNO_3 elde edilmesinde kullanılacaktır. İstihsal, azot üzerinden hesaplanırsa, 100.000 t N'luk kapasite için, 178 000 t düşük değerli ham fosfat işlenmelidir. Böylece, 40.000 t sitratta çözünür kalsiyum fosfat ve yaklaşık olarak 425.000 t amonyumnitrat (% 23 N) elde edilir.

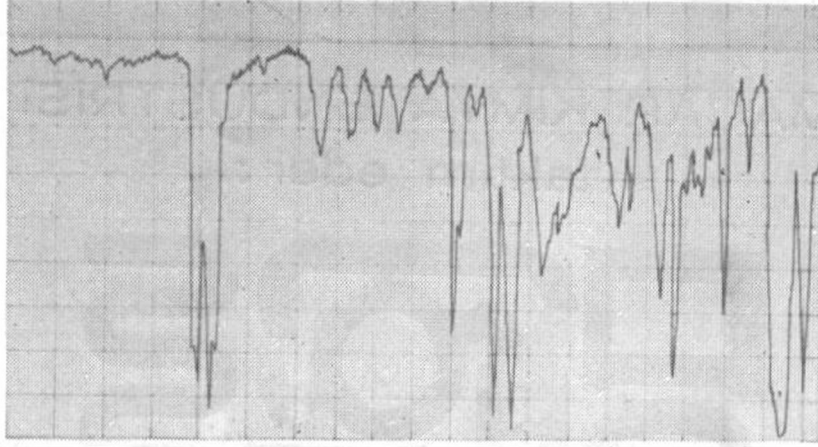
Prensip itibariyle, izah edilen proses, modifiye edilmiş amonyumnitrat gübresi istihsalından başka birşey değildir. Sadece bu proses, sitrat içinde çözülebilir fosfat gübresi elde etmek üzere ve granule CaCO_3 hammaddesi olarak, düşük tenörlü ham fosfat ilâve edilmektedir.

CaCO_3 'ün tekrar kazanılması için gerekli olan CO_2 , proses esnasında elde edilen CO_2 'den tam olarak karşılanamamaktadır. Fakat bu miktarın kolaylıkla temin edilebilmesi gerekir.

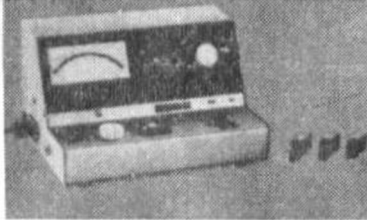
Bu proses, yüksek tenörlü fosfatların bulunmaması ve uzun mesafelerden, yurt dışından getirilmesi mecburiyeti olması hallerinde, düşük tenörlü fosfatların değerlendirilmesi için kullanılabilir. Aynı zamanda, artan kükürt kıtlığı dikkate alınırsa, nitrik asit yoluyla çözme, gelecek için uygun olacaktır.



Şekil 5 - Düşük tenörlü fosfatların işlenmesine dair proses şeması



SPEKTROMOM 401



Fotoelektrik kolorimetre
400 ilâ 700 nm spektrum için

SPEKTROMOM 361

Spektrofotometre
360 ilâ 1100 nm spektrum için



SPEKTROMOM 203



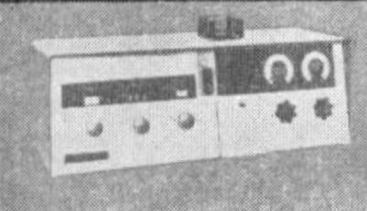
Ültraviyole için spektro - fotometre
190 ilâ 1100 nm spektrum için

SPEKTROMOM 2000

Enfraruj için kaydedici spektro - fotometre
2 ilâ 15,4/μ spektrum için



SPEKTROMOM 381 L



Flaym - fotometre
Mg, Ca, Sr, Ba, K, Li, Na, Rb, Cs dozajları
için



Müessili ;

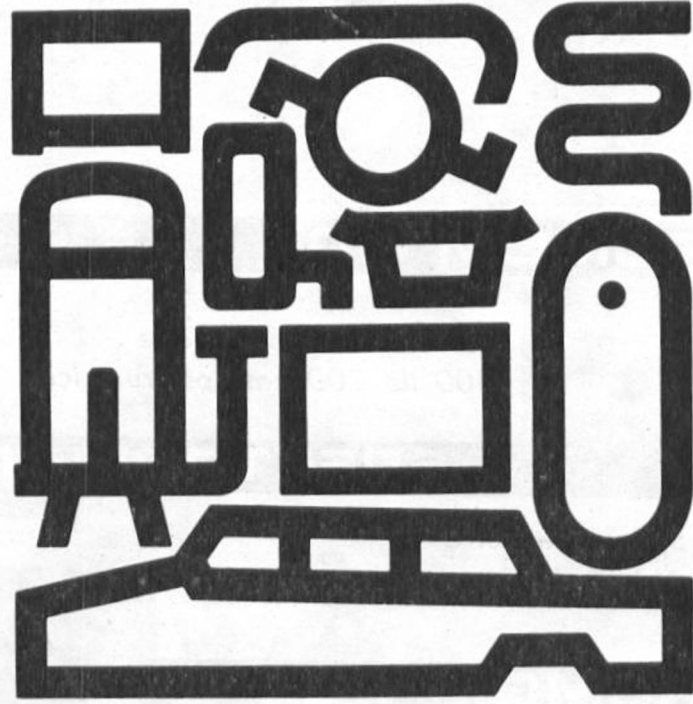
**TEKNİKEL TİCARET
VE SANAYİ A. Ş.**

Necatibey Cad. 90/A
Karaköy - İstanbul
Tel. : 49 73 10

**USINES D'OPTIQUE
HONGROISES**

Budapest 114, Case postale 52. Hongrie
Telegramme : " MOMOPTIKA " Budapest
Telex : 22 - 4151

MACAR KİMYA ENDÜSTRİSİ
taktim eder :



1300

AMİNLİ REÇİNELER

Üstün bir parlaklık ve mükemmel bir solmazlık hassasına sahip olan hava ve fırın kurutmalı boyaların imâlinde kullanılırlar.

EPOXY REÇİNELER

Boya ve vernik imâlinde olduğu kadar elektrik sanayiinde de kullanılırlar.

"BUDARESİT"

En ileri baskı tekniğinde kullanılan kaliteli tipo, ofset ve tıfdruk matbaa mürekkepleri imâlinde kullanılır.

Tafsilâtı bilgi almak için müracaat :

Türkiye Mümessili :

JAK ESKENAZI VE OĞLU ŞİRKETİ

Sirkeci, Merkez Han No. 33 - 34

İstanbul, Telefon : 22 18 65

İzmir Bölgesi Mümessili :

ARON HASİT

Akkerman Han No. 204 İzmir

Tel. : 23 070



İhracatçısı :

CHEMOLIMPEX

Hungarian Trading

Co. for. Chemicals

P. O. B. 121

Budapest 5

ÇOK DEĞİŞKENLİ ARAŞTIRMA METODU İLE OPTİMİZASİYON

Kim, Y. Müh. Dr. Oktay BEŞKARDEŞ

Kim, Y. Müh. R. İlker KAFALI

A multi-variable optimum - searching method was developed and computer programmed. Program works on both unimodal and nonunimodal functions with known or assumed constraints.

A multi - stage cooling and a gas pipe - line design problem were successfully solved on Hacettepe University's Burroughs 3500 computer by using the developed method, and are presented in the article.

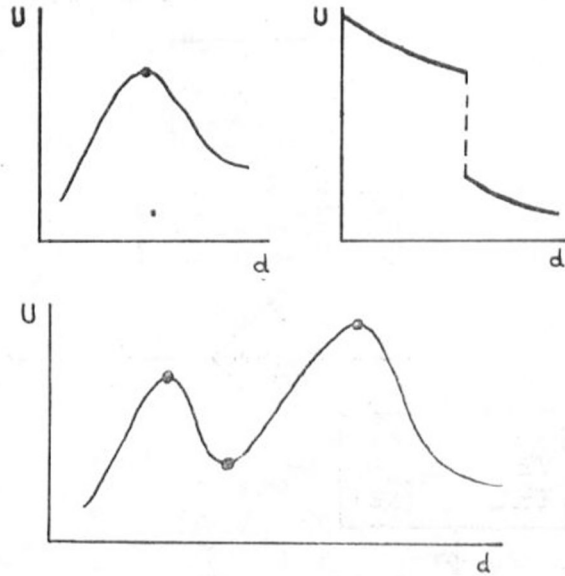
GİRİŞ:

Optimizasyon Kimya Mühendisliğinde; yatırım projelerinde, taşıma işlemlerinde ve kimyasal prosesin her safhasında büyük önem kazanmıştır. Üretilcek maddenin fiyatının minimuma indirilmesi çok yönlü bir araştırmayı ve en ideal şartların seçimini gerektirir. Örneğin, bir akışkanın boru hattı (pipe - line) ile taşınmasında, taşınacak akışkanın cinsine göre optimum boru çapının seçimi, gerekli pompa istasyonlarının gücü ve bunların aralarındaki mesafenin tayini taşıma fiyatına tesir eden faktörlerdir. Gene içinden sıcak akışkan geçen bir borudan ısı kaybını önlemek için borunun etrafına kaplanacak izolasyon maddesinin kalınlığının tesbiti veya bir reaktörde optimum dönüşme yüzdesinin bulunması, hep Kimya Mühendisliğinde optimizasyonun önemini belirten örneklerdir.

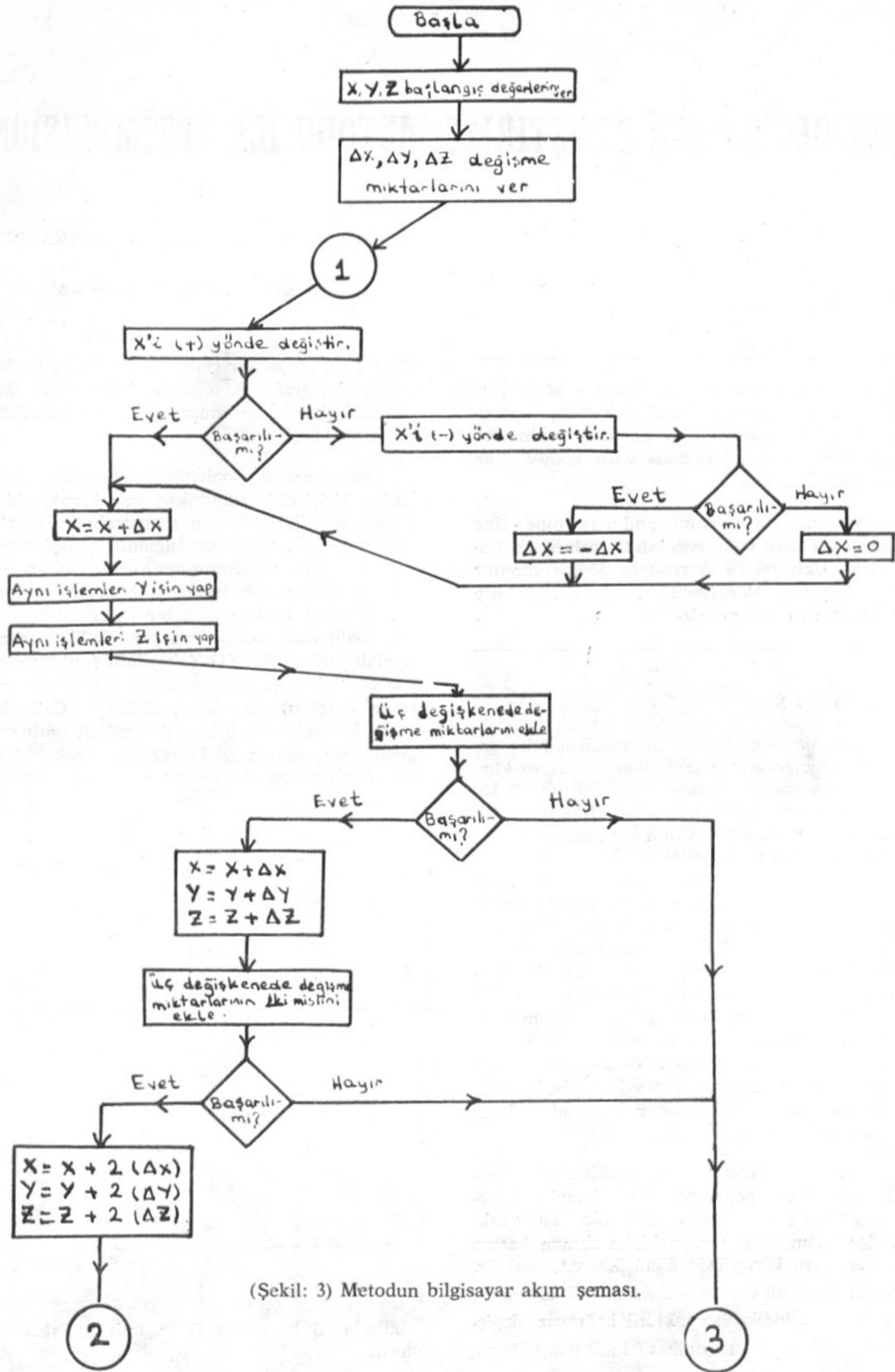
Bir optimum plânlama probleminin çözümünde ilk yapılacak iş hangi faktörün optimize edileceğinin tesbitidir. Tipik faktörler birim üretim veya birim zaman başına toplam fiat, kâr, yüzde dönüşüm, v.s. olabilir. Neyin optimize edileceği tayin edildikten sonra, optimize edilecek olan faktörü bağımsız değişkenlerin fonksiyonu (objektif fonksiyon) olarak

ifade eden bağıntılar geliştirilir. Nihayet bu bağıntılardan grafiksel, analitik, veya diğer metodların biri ile optimum plânlama değerleri bulunur. (1), (3), (5).

Optimizasyon problemlerinde önemli etkenlerden birisi objektif fonksiyonun karakteridir. Çünkü belirli özelliklerin (constrain = sınırlamaların) sağlanması istendiğinde fonksiyonun her aralığının incelenmesine lüzum yoktur. Sadece istenen aralık incelenerek neticeye ulaşırlar. Objektif fonksiyonun bir diğer özeliğinde, tek yönlü (unimodal) veya çok yönlü (nonunimodal) olmasıdır. (1) Tek yönlü fonksiyonlar sadece bir tek relatif optimum (minimum veya maksimum) gösterirler. (Şekil: 1). Çok yönlü fonksiyonlar ise birden çok relatif optimum gösterirler. (Şekil: 2). Problemin sınırlamalarına göre bu optimumlardan en uygunu seçilir.



burada; d bağımsız, U bağımlı değişkeni gösterir.

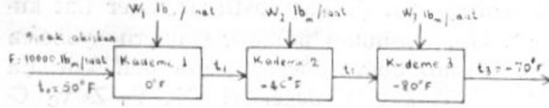


(Şekil: 3) Metodun bilgisayar akım şeması.



1. Soğutma Problemi :

İlk olarak metodun yardımıyla «RUDD ve WATSON» (1) daki bir soğutma probleminin çözümü yapılmıştır. Problem şöyledir:



10000 lbm/saat debili sıcak bir akışkan üç kademe 50° F'den - 70° F'ta soğumaktadır. Her kademedeki ısı transfer yüzeyinin bir tarafında sıcak akışkan, diğer tarafında kaynamakta olan soğutucu madde (refrigerant) bulunmaktadır. Problemden en ekonomik ısı transfer alanının bulunması istenmektedir. Gerekli diğer verilerinde katılması ile optimize edilecek objektif fiat fonksiyonu t_1 ve t_2 bağımsız değişkenlerinin fonksiyonu olarak TL/saat cinsinden şu şekilde verilmektedir:

$$C = 15 \left[0.05 (50 \ln \frac{50}{t_1}) + 2 \times 10^{-4} \times 100 (50 - t_1) + 0.05 (50 \ln \frac{t_1 + 40}{t_2 + 40}) + 3 \times 10^{-4} \times 100 (t_1 - t_2) + 0.15 (50 \ln \frac{t_1 + 40}{10}) + 4 \times 10^{-4} \times 100 (t_2 + 70) \right]$$

Problemi çözmek için ilk yapılacak iş programa t_1 ve t_2 nin değerleri ile değişme miktarlarını (Δt_1 ve Δt_2) vermektir. Bunun için problemin sınırlamaları olan :

$$t_0 = 50^\circ\text{F} \geq t_1 \geq 0^\circ\text{F} \\ t_1 \geq t_2 \geq -40^\circ\text{F} ;$$

dan yararlanılır. Böylece başlangıç değerleri olarak $t_1 = 25^\circ\text{F}$, $t_2 = 5^\circ\text{F}$, değişme miktarları olarak $\Delta t_1 = 10^\circ\text{F}$, $\Delta t_2 = 18^\circ\text{F}$ alınmış ve program Δt_1 ve Δt_2 nin değerleri küçüle küçüle 1°F 'ın altına inene kadar çalıştırılmıştır.

Program ilk olarak hiç sınırlama konmadan çalıştırıldığında t_1 ve t_2 değişkenlerinin fiziksel olarak anlamı olmayan -106.25°F ve -231.25°F değerlerine ulaştığı görülmüştür. Daha sonra programa t_1 ve t_2 nin yukarıda verilen değişme aralıkları sınırlama olarak ilâve edilip, en ekonomik çalışma değerleri olarak $t_1 = 12.50^\circ\text{F}$, $t_2 = 33.25^\circ\text{F}$ ve bu sıcaklıktaki fiatta $C = 87.45$ TL/saat olarak bulunmuştur. Bu değerler; problemin alındığı kaynaktaki çözüme tamamen uymaktadır.

2. Gaz boru - hattı problemi :

Metod ikinci olarak üç bağımsız değişkenli bir probleme tatbik edilmiştir. «Sherwood»

dan (6) alınan bu problemde 965 km. (600 mil) lik tabii gaz gönderilecek bir boru - hattının masraflarının minimum olduğu en ekonomik boru çapı (D), pompa istasyonları arası mesafe (L) ve her pompa istasyonundaki çıkış (P_1) ve giriş (P_2) basınçlarının oranı ($r = P_1/P_2$) sorulmaktadır. Kaynaktan D, L ve r'nin fonksiyonu olarak objektif fiat fonksiyonu TL/sene cinsinden :

$$C = 15 \times \left[\frac{8.61 \times 10^5 L^{1/2}}{(r^2 - 1)^{1/2}} + 450000 + 36.900 D^{2/3} + \frac{6.75 \times 10^4}{L} + \frac{772 \times 10^4}{L} \right] \\ (r^{0.25} - 1) = f(D, L, r)$$

olarak bulunmuştur. Kaynakta analitik olarak yapılan çözüm sonucu cevaplar; $D = 62.5$

cm. (25 inç), $L = 84.5$ km. (52.6 mil), $r = 1.187$ ve optimum değerlerdeki fiatta $C = 51,000,000$ TL/sene (3,408,000 dolar/sene) olarak verilmektedir.

Programa önce başlangıç değerleri olarak kaynaktaki cevaplar verilip, değişme miktarları belli büyüklüğe kadar küçülene dek program çalıştırılmış ve $L = 85.5$ km. (53.26 mil), $D = 62.7$ cm. (25.12 inç), $r = 1.1878$, $C = 50,900,000$ TL/sene (3,392,000 dolar/sene) bulunmuştur. Daha sonra program hiç sınırlama ihtiva etmeksizin değişik L, D ve r başlangıç değerleri ile çalıştırılmış ve (Tablo: 1) deki sonuçlar alınmıştır.

(Tablo: 1)

(Burada; L=mil, D=inç, C=dolar/sene (15 TL/sene cinsindendir).)

Prog- ram No.	Başlangıç değerleri	Değişme miktarları	Sonuçlar
1	L = 100.00 D = 30.00 r = 2.00	$\Delta L = 2.50$ $\Delta D = 2.50$ $\Delta r = 0.05$	L = 118.78 D = 26.80 r = 1.450 C = 3,468,200

2	L = 40.00 ΔL = 2.50 L = 53.91 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 19.69 r = 2.00 Δr = 0.10 r = 1.212 C = 3,431,000
3	L = 70.00 ΔL = 4.00 L = 81.22 D = 30.00 ΔD = 4.00 D = 26.13 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 1.281 C = 3,411,300
4	L = 40.00 ΔL = 4.00 L = 55.99 D = 30.00 ΔD = 4.00 D = 5.99 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 0.000 C = -12,950,000
5	L = 40.00 ΔL = 2.50 L = 50.23 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 10.23 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 0.019 C = -7,961,600

Tabloyu incelersek ilk üç programda fiatın doğru değere yakın çıktığı, bağımsız değişkenlerden ise iki tanesi doğru değere yaklaşırken üçüncü değişkenin saptığı görülmektedir. Bu programların ara kademelerinde, sapan değerkende bir osilasyon görülmekte, diğer iki değişken doğru değere giderken üçüncü değişken sabit bir değer civarında artıp eksilmektedir. 4 ve 5 numaralı programlarda ise fiat cebirsel olarak eksi değerlere ulaşmaktadır. Fiatın eksi çıkması fiziksel olarak yanlıştır. Özet olarak; sınırlama ihtiva etmeyen programlar bilhassa çok yönlü fonksiyonlarda doğru netice vermemektedir.

Bunun üzerine programa eldeki bilgiler nisbetinde mantıki sınırlamalar eklenmiştir. Bunlar :

- Gazın ileri doğru gönderilebilmesi için $r = P_1/P_2$ oranı birden büyük olmalıdır.
- L ve D sıfırdan büyük olmalıdır.
- Fiat hiçbir zaman eksi değer alamaz.

Bu sınırlamalar ilâve edildikten sonra program, en çok sapma ve osilasyon gösteren bağımsız değişken olan L'nin değişik başlangıç değerleri için yeniden çalıştırılmış ve (Tablo: 2) deki değerler elde edilmiştir.

(Tablo: 2)

(Hurada: L = mil, D = inç, C = dolar/sene (15TL/sene) cinsindendir.)

Prog- rom No.	Başlangıç değerleri	Değişme miktarları	Sonuçlar
1	L = 40.00 ΔL = 4.00 L = 55.69 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 25.24 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 1.196 C = 3,392,100		

2	L = 50.00 ΔL = 4.00 L = 55.69 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 25.24 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 1.196 C = 3,392,100
3	L = 60.00 ΔL = 4.00 L = 57.69 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 25.18 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 1.204 C = 3,392,200
4	L = 70.00 ΔL = 4.00 L = 77.55 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 25.98 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 1.270 C = 3,407,200
5	L = 80.00 ΔL = 4.00 L = 86.69 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 25.82 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 1.302 C = 3,418,100
6	L = 90.00 ΔL = 4.00 L = 97.50 D = 30.00 ΔD = 2.50 D = 25.16 r = 2.00 Δr = 0.20 r = 1.344 C = 3,435,100

Tabloyu incelersek L = 60'a kadar olan başlangıç değerlerindeki programların doğru değere yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. 4, 5, 6 numaralı programlarda ise, gene L değeri artmaktadır. Fonksiyon çok yönlü bir fonksiyon görünümündedir. Fakat önemli olan fiatın 1 ve 2 numaralı programlarda minimum olmasıdır ki, bu değerlerde kaynağın analitik çözümüne uymaktadır.

SONUÇ :

Metod sınır şartları belirli problemde başarıyla uygulanabilir. Ancak, doğru netice elde edilebilmesi için, elde objektif fonksiyonun istediğimiz aralığında çalışmamızı sağlayacak sınırlamaların olması gerekir. Soğutma probleminde sınırlamaların programa ilâvesi ile doğru neticelerin alınması mümkün olmuştur. Gaz boru - hattı probleminde ise, sınırlamaların yardımı bizi doğru neticeye yöneltmiştir.

Metod'un yardımıyla herhangi bir optimizasyon probleminin çözümünü araştırırken dikkat edilecek noktaların ilki, bağımsız değişkenlere verilen ilk başlangıç değerleri ile değişkenlerin değişme miktarlarının sınırlamalara uygun ve mantıki değerler olmasıdır. Örneğin; çok yönlü bir fonksiyonda başlangıç değerlerinin tarif ettiği nokta fonksiyonun hangi optimum noktasına yakınsa — ve verilen değişme miktarı da bizi bir optimumun etki sahasından öbürününe ulaştırmağa yetecek kadar büyük değilse — program fonksiyonun o optimumu civarında tatbik olunacaktır. Böylece alınan cevap bütün problemin değil de sadece o optimum noktasının cevabı olacaktır.

Gene, çok büyük değişme miktarları ile çözüme başlamakta çözümü zorlaştırabileceği gibi, çok küçük miktarlarda optimuma ulaşmayı güçleştirebilir. En uygunu önce bağımsız değişkenlerin değişme aralıklarını araştırıp, o aralıklarda tahminleri yapmaktır.

Sınır şartları belli olmayan problemlerde ise, bağımsız değişkenlere başlangıç değerleri verilip program çalıştırıldıktan sonra her seferinde değişkenlerden sadece birine ilk verileden farklı başlangıç değerleri vererek çeşitli programlar çalıştırıp doğru netice araştırılabilir. Başka bir metodla optimizasyonu yapmak tavsiye olunur.

REFERANSLAR :

- (1) Rudd, Dale F. ve Watson, Charles C., Strategy of Process Engineering, John Wiley and Sons Inc, New York, 1968
- (2) Kafalı, R. İlker, Çok Değişkenli Araştırma Tekniği ile Bir Pipe Line Optimizasyonu, Hacettepe Üniversitesi - Kimya Yüksek Mühendisliği Diploma Çalışması, Ankara, 1970
- (3) Lomba, Paul N., Linear Programming - An Introductory Analysis, New York, McGraw Hill, 1964
- (4) McCracken, Daniel D., A Guide to Fortran IV Programming, New York, John Wiley and Sons Inc., 1965
- (5) Peeters, Max S. ve Timmerhaus, Klaus D., Plant Design and Economics for Chemical Engineers, Tokyo, McGraw Hill - Kogakusha, 1968
- (6) Sherwood, Thomas K., A Course in Process Design, Cambridge - Massachusetts, The M.I.T. Press, 1963

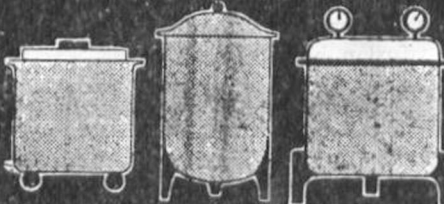


ersu

SANAYİ TİPİ MUTFAK VE ÇAMAŞIRHANE MAKİNALARI FABRİKASI

tahdim eder

İlaç Kimya Gıda ve diğer sanayi kolları için Paslanmaz çelikten mamül, kap. cihaz ve makineler modern metodlarla ve ARGON kaynağı ile imal edilir.



Tekstil İlaç, Madeni eşya vesair sanayi için 400 m/m. den 1200 m/m çapa kadar yüksek devir ve yüksek sıkma kabiliyetli MODERN SANTRFÜJLER



Büro : Ersu Ticaret ve Sanayi Müessesesi Yük. Mekt. Müh. Akif Ersu
Tersane Caddesi, Kipman han, Kat I. Karaköy - İstanbul
Telg. : Ersu Sanayi İstanbul - Tel. : 49 19 71 - 49 92 06

Fabrika : Topkapı, Gümüşsuyu - Tel. : 21 15 15

ETİLEN HAMMADDELERİ VE İSTİHSAL EKONOMİSİ

Zeki AYKUT

Kimya Y. Mühendisi

Geçen on yıl içerisinde şahit olunan etilen talepleri dünyada etilen taleplerinin hızlı olarak artacağına bir belirtisidir. Etilen istihsal ekonomisi içine giren faktörler plânlayıcılar için hayati ehemmiyettedir.

1960 - 1970 on senesi içerisinde kurulan etilen fabrikaları kapasitelerinde on misli artışa şahit olunmuştur. Böyle bir artışın ekonomisi etilen istihsal fiyatlarını tespit etmekten ziyade hammadde fiyatlarının ve ilgili yanürün değerlerinin katkısını önemli kılmıştır.

Gelecek on yıl içerisinde etilen istihsal ekonomisini ve rekabet durumunu yönetmesi bakımından hammadde seçimi, yanürün hacmi ve fiyatları çok önemli faktörler olacaktır.

Bu raporda değişik muhtemel hammadde ve bugünkü hammadde seçimi karakterinden ürün dağılımı anlatılacaktır. Bununla beraber fabrika kapasitesi ve yatırımı gibi istihsal ekonomisine tesir eden faktörler de incelenecektir.

ETİLEN TALEBİ

Gelecek on sene içerisinde etilen talebi devamlı bir gelişme gösterecektir. (Tablo: 1) 1970 - 1980 senesi için tahmin edilen yıllık etilen taleplerini göstermektedir.

(Tablo: 1)

ETİLEN TALEBİ — 1970'den 1980'e
(Milyon Ton/sene)

Sene Yer	1970	1975	1980
A. B. D.	7.13	11.2	16.13
Batı Avrupa	5.45	8.86	13.18
Japonya	2.41	4.36	6.72
Diğer (Doğu Bloku har.ç)	0.9	3.05	7.59

Etilen geniş bir alanda kullanılan çok önemli bir hammaddedir. (Tablo: 2) 1968 yılı itibariyle etilenin hangi esas köklerde kul'a-

nıldığına dağılımını gösterir. (Tablo: 2) nin diğerleri kategorisine giren küçük hacim kökleri arasında etil alkol (% 5/sene) ve etil klorür (% 1/sene) hemen hemen sabit değerlerde kalırlar; buna rağmen vinil asetat ve EP (etilen - propilen) kauçuğu % 20/sene oranından daha yüksek oranda artış gösterirler.

(Tablo: 2)

ETİLEN ÇIKIŞLARI

1968 (Yüzde Değerler)

	A.B.D.	Avrupa	Japonya	Diğer Ülkeler	Toplam
A. D. Polietilen	29	36.5	38	49	34
Y. D. Polietilen	10	10.5	14	9	11
Etilen Oksit	19	16	9	11	16
Stiren	10	9.5	7.5	11	9.5
Vinil klorür	12	15	12.5	13	13
Diğerleri	20	12.5	19	7	16.5
Toplam	100	100	100	100	100
Dağılım	49	31	14	6	100

(Tablo: 3) istihlak rakamlarının münferit coğrafik alanlarda nasıl gelişeceğini tahminlerini gösterir.

(Tablo: 3) — 1970 - 1980 GELİŞME HIZLARI
Yüzde Değer/sene

	A.B.D.	Avrupa	Japonya	Komünist olmayan Ülkeler
A. D. Polietilen	11	11	11	12
Y. D. Polietilen	8	10	13	11
Etilen Oksit	7	8	15	9
Stiren	8	8	11	9
Vinil Klorür	11	15	13	14
Diğerleri	8	9	8	9
Toplam Etilen	9	10	12	11

ETİLEN ARZI

Senelere dağılım itibariyle plânlanan gelişmelerde etilen fazlalığı olmakla beraber bir fazlalık artan etilen talebinin küçük bir kıs-

mı olacaktır. Artan talebi karşılamak üzere 1970 - 1980 süresinde yaklaşık olarak her yıl 30 milyon ton ilâve kapasiteye ihtiyaç vardır. Bu miktara ekonomik ömrünü tamamlayan fabrikaların tasfiyesi ile tahmin edilen yeni tesislerin kapasitesi 37 milyon tonu bulacaktır.

Etilen endüstrisi gelişme tahmini (Tablo: 4) de gösterilmiştir. Bu mevzuda yapılan araştırmalar her sene 10- 15 yeni tesisin kurulacağını göstermektedir. Ortalama etilen fabrika kapasitesinin 230.000 ton/sene'den 450.000 ton/seneye artacağı beklenmektedir.

(Tablo: 4)

ETİLEN ENDÜSTRİSİ GELİŞİMİ 1970 - 1980

Yıl	Batı Av- ru- A.B.D.	Diğer (Doğu Blokü Japon- ya riç)	Top- lam
Yeni talep			
Milyon Ton/sene	9.1	7.7	4.5
Eşdeğer kapasite			6.8
Milyon ton/sene	10	8.6	5
Ekonomik ömrünü tamamlayan kapasite			7.7
Milyon ton/sene	5.4	2.7	1.4
İhtiyaç gösterilen toplam yeni kapasite			1.8
Milyon ton/sene	15.4	11.3	6.4
Yaklaşık tesis sayısı	28	25	16
Yaklaşık toplam yeni yatırım(ISBL)			30
milyon dolar	1200	1100	600
			1100
			3900

YAN - ÜRÜN PAZARLARI

Etilen istihsalinde başlıca yan ürünler olan propilen, butadiyen ve aromatikler için piyasa talepleribirçok yönleriyle etilen imalatına tesir ederler ve hammadde seçiminde büyük rol oynarlar.

Etilene izafi olarak yan ürün talep projeksiyonları (Tablo: 5) de gösterilmiştir. Japonya'nın gelişen propilen ihtiyacı bir istisna olarak kabullenildiğinde etilen talepleri yan ürün taleplerinden daha hızlı gelişmektedir.

(Tablo: 5)

ETİLEN VE YAN ÜRÜN TALEP ORANLARI

	1970	1975	1980
ABD			
Etilen	100	100	100
Propilen	59	53	49

Butadiyen	22	17	14
Aromatikler	60	53	48

BATI AVRUPA

Etilen	100	100	100
Propilen	48	41	37
Butadiyen	13	11	9
Aromatikler	69	62	56

JAPONYA

Etilen	100	100	100
Propilen	45	46	51
Butadiyen	12	9	8
Aromatikler	46	45	44

**TOPLAM KOMÜNİST
OLMAYAN ÜLKELER**

Etilen	100	100	100
Propilen	50	43	39
Butadiyen	18	13	10
Aromatikler	60	53	46

Amerika Birleşik Devletlerinde, etilene nazaran azalan yan - ürün taleplerinin hammadde seçimi üzerine bir tesiri olmayacaktır. En fazla kullanılan hammadde etan ve propan az miktarda yan ürün vermektedir. Bununla beraber, şimdiki halde yan - ürünlerin diğer kaynaklardan elde edilmesinden dolayı daha fazla yanürün istihsalı için daha ağır hammadde kullanılması beklenilebilir. Amerika Birleşik Devletlerinde propilen darlığı öngörülmektedir. Gerçekte, bazı hallerde bilhassa propilen istihsalı için yeni tesisler kurulabilir ki etilen yanürün olarak kalacaktır.

Dünyanın diğer yerlerinde, bilhassa Avrupa ve Japonya'da nafta tercih edilir hammadde olmuştur. Netice talepleri karşılayabilecek ve bazı hallerde fazlalık meydana getirebilecek miktarda yan - ürün istihsalı olmuştur. Yan - ürün çıkışlarının etilen çıkışlarına nazaran daha yavaş gelişme göstermesi bu ülkelerde etilen taleplerinin en iyi ne şekilde karşılanacağını tespit ederken önemli bir nokta olur.

HAMMADDENİN KİMYASAL TESİRLERİ

Bu noktada çeşitli hammaddeleri piroliz ederken ürün dağılımındaki esas farklara eğilmek lüzumlu olacaktır. Bir «tubular» reaktörde hidrokarbonları «crack» ederken meydana gelen reaksiyonlar karışık olup birkaç genel prensibi dikkate almak faydalı olur.

Hammaddenin etilen potansiyeline tek en önemli ölçüsü onun hidrojen miktarıdır. Hidrojen miktarı arttıkça etilen istihsal potansiyeli de artmaktadır. Genel olarak, alçak kaynama noktası (düşük molekül

ağırlıkta hidrokarbonların ağır bir hammadde- den daha yüksek hidrojen miktarı olacak ve dolayısıyla potansiyel etilen verimi yüksek olacaktır. «Cracking severity» si artarken, C5 lerin hidrojen muhtevası ve ısıtıcıda meydana gelen daha ağır fraksiyon, katranların, polinükleer aromatiklerin ve benzerlerinin oluşumu ile azalır. Ağır ürün fraksiyonundaki hidrojen muhtevası % 7 - 8'in altına düştüğü zaman meydana gelen kok ve katranlar ısıtıcıyı ve «quenç» sistemini kirletirler.

Hammadde hidrojen muhtevasından başka, kimyasal terkinin ne tip bileşiklerden meydana geldiği gibi tesirleri vardır. Meselâ parafinler (normal ve izo), naftenler, ve aromatikler. Bunlardan olefin istihsalinde genellikle tercih edilen normal parafinlerdir. İzo - parafinler «cracking» e tabi olduklarından normal parafinlerden daha düşük olefin verimi verirler. İzo - butan çok düşük etilen fakat yüksek metan, propilen ve butilen verimi verir. İzo - pentan da aynı tarzda hareket eder.

Naftenler kendi başlarına «cracking» e tabi olduklarında fazla etilen ve butadiyen verirler. Buna rağmen parafinlerin dönüşümü için normal piroliz şartları altında naftenler orta derece dönüşürler ve bunun için artan naften miktarının net tesiri etilen verimini düşürmesidir. Yüksek naften muhtevalı naftaların butadiyen ve aromatikler verimi düşük naften muhtevalı naftalardan yüksektir.

Aromatikler esas olarak piroliz reaksiyonunda dönüşmezler. Meydana gelen hidrodial-

kilasyon çok azdır ve toplam verim üzerine tesiri çok küçüktür.

HAMMADDELERİN İSTİHSAL ŞEKİLLERİNE TESİRİ

Hammadde ihtiyaçları ve istihsal şekilleri senede 450.000 ton/sene etilen üreten fabrika için (Tablo: 6) da verilmiştir. Burada belirtilen hammaddeler etan, propan, normal butan, full range, nafta, hafif gas oil ve ağır gas oil'dir. Hafif gas oil için verilen rakamlar atmosferik ham petrol distilasyonu'ndan alınan ve orta distilat kaynama aralığının en üst uç noktasına uzanan bir fraksiyona baz edilmiştir. Ağır gas oil hafif vakum gas oil'dir ki katalitik olarak «crack» edilmediği zaman ağır fuel oil içerisine katılır. Bu fraksiyonun kaynama aralığı 850°F a kadar uzanır.

Bütün hallerde, rakamlar pirolizde meydana gelen etanın «recycle cracking» i üzerine baz edilmiştir. Propan hammadde olarak kullanıldığında kimyasal evsafa propilen (% 92 ağırlık) üretmek için propan «recycle» ı vardır.

Ethandan daha az hidrojen bulunduran ağır hidrokarbonlara doğru çıktıkça etilen verimi düşer ve çok yüksek beslenmelere ihtiyaç gösterilir. Meselâ aynı miktar etilen istihsalı için ağır gas oil ethana nazaran üç misli beslenmeye ihtiyaç gösterir.

Genellikle ağır şarjlar kullanıldığında yan ürün miktarı artacaktır. Ağır şarjlarda artık gaz istihsalı azalırken propilen, butadiyen/butilen, piroliz nafta ve daha ağır ürünler artacaktır.

(Tablo: 6) MUHTELİF HAMMADDE VE ÜRÜN DAĞILIMI
(1.000 MM LB/sene, 450.000 ton/sene etilen istihsalı)

Ham - madde	Full - Range					
	Ethan	Propan	n - Butan	Nafta	Hafif Gas Oil	Ağır Gasoil
Hammadde Şarjı						
10 ⁶ LBS/Sene	1311.8	2379.6	2497.4	3204.7	3801.4	4286.5
Ürünler						
10 ⁶ LBS/Sene						
Artık Gaz	211.7	713.7	626.4	551.2	431.5	428.6
Etilen (Polimer olacak kalitede)	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Propilen (Kimyasal kalitede)	38.4	385.0	521.5	517.3	573.3	613.9
C ₄ Fraksiyon						
Butadiyen	17.6	76.1	73.4	144.2	151.3	173.1
Butilenler	7.5	32.6	171.6	144.2	186.1	187.9
C ₅ /400 Nafta	36.6	142.9	92.2	703.4	575.9	591.1
400°F — Yakıt	—	29.3	12.3	144.4	883.3	1291.9
Toplam	1311.8	2379.6	2497.4	3204.7	3801.4	4286.5
C ₅ /400°F Naftadaki Aromatikler						
10 ⁶ LBS/Sene	—	80.9	58.2	387.0	288.0	295.7
Hammadde şarjındaki H ₂ (% ağırlık)	20.0	18.2	17.3	15.0	13.3	13.0

MUHTELİF HAMMADDELERİN EKONOMİSİ

YATIRIMLAR — 450.000 ton/sene kapasiteye baz olunan bir tesisin değişik hammaddelere göre batarya sınırları içerisi (ISBL) yatırımları

(Tablo: 7) de gösterilmiştir. Tablodaki rakamlar tesisin kat'i kuruluş yeri ve zamanına göre değişecektir. Değerler yalnız kimyasal evsafıta propilen üretimine baz edilmiştir, ve gazolin «hydrotreating» i, butadiyen veya aromatik ekstraksiyon tesislerini içine almaz.

(Tablo: 7) YAKLAŞIK TESİS YATIRIMI
(1.000 MM LB/sene, 450 000 ton/sene etilen istihsalı)

Ham - madde	Ethan	Propan	n-Butan	Nafta	Gas Oil	Gas Oil
				Full - Range	Hafif	Ağır
Yaklaşık yatırım (ISBL) MM \$	35	40	42	43	50	52

FİAT STRÜKTÜRLERİ

Etilen fiyatını geliştirmek için hammadde ve yanürün birim fiyat strüktürlerini tespit etmek lazımdır. Seçilen değerler (Tablo: 8) de gösterilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa için ayrı fiyat strüktürleri Tablo'da görülmektedir. Yanürün fiyatlarına iki değer veril-

miştir. (a) yakıt değeri ve (b) prim veya kimyasal değeri. Yanürünleri her iki değere göre fiyatlandırma iki ayrı etilen istihsal fiyatı verir. Etilen istihsal fiyatı yanürünleri prim fiyat üzerinden değerlendirme oranına göre değişecektir.

Tablo'da gösterilen fiyatlar ve değerler bugünkü genel fiyat mertebesini gösterir ve ortalama literatür malûmatıdır.

(Tablo: 8) — TAHMİNİ HAMMADDE VE YANÜRÜN DEĞERLERİ

Hammadde	Ethan	Propan	n-Butan	Nafta	Gasoil	Nafta	Gasoil	Gasoil
yer				Full Range	Ağır	Fullr.	Hafif	Ağır
			A. B. D.			Avrupa		
Birim fiyat Ø LB	1.0	1.0	1.0	1.6	1.1	1.0	1.1	0,75

Yan Ürünler	A. B.D.		Avrupa	
Birim fiat Ø/LB Yakıt değeri	Prim veya kimy. Değeri	Yakıt Değeri	Prim veya kimy. Değeri	
Artık Gaz	0.48 — 0.74	0.73 — 2 85	1.05 — 1.06	1.40 — 1,45
Profilen				
(Kimyasal evsafıta)	0.41	2.75	0.89	2 0
C ₄ Fraksiyonu				
Bu'adiyen	0.40	5.0	0.86	4 0
Butilenler	0.41	1.3 — 2.10	0 81	1.0
C ₄ /400°F Nafta	0.38	1.3 — 2.10	0 81	1.05 — 1.30
400° F — Yakıt	0.35	0.5	0.59	0 59

HAMMADDE VE YANÜRÜN DEĞERLERİNİN ÜRETİM MALİYETİNE TESİRİ

Daha önce belirtilen birim fiyatlar baz alınarak 450.000 ton/sene kapasiteli bir tesis için altı değişik hammaddeye göre etilen istihsal fiyatları (Tablo: 9) da verilmiştir. Ethan, propan ve n-butan durumları yalnız Amerika Birleşik Devletleri için Gulf Coast ütilite masraflarına göre verilirken nafta ve gas oil durumları Avrupa için işlenmiştir.

Verilen değerler için aşağıdakiler baz olarak alınmıştır.

- 450.000 ton/sene etilen istihsalı.
- Batarya sınırları harici (OSBL) yatırımı ISBL yatırımının % 25'i olarak,
- İşletme masraflarına düz işçilik, nezaret, tesis çeşitli masrafları, bakım ütiliteler, katalist ve kimyasal maddeler, vergiler, sigorta ve amortismanlar dahil edilmiştir.
- Yatırım rısturn toplam tesis yatırımı üzerine vergilerden önce % 20 olarak alınmıştır.
- Satış ve start-up masrafları, işletme sermayesi, yedek parçalar, genel müdürlük idarî umum masrafları dahil edilmemiştir.

(Tablo: 9)

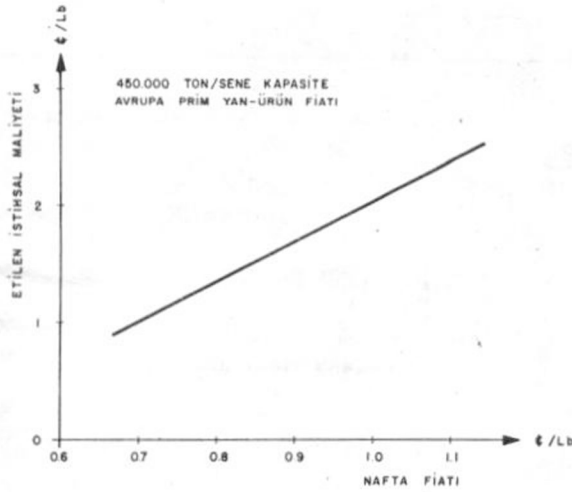
Ham - maddenin istihsal maliyetine tesiri
A. B. D. AVRUPA

Hammadde	Ethan	Propan	n-Butan	Full Range Nafta	Hafif Gas Oil	Ağır Gas Oil
Masraf º/LB	P.D.	Y.D.	P.D.	Y.D.	P.D.	Y.D.
İşl. masrafı	1.16	1.16	1.32	1.32	1.29	1.29
Hammadde	1.31	1.31	2.38	2.38	2.77	2.77
Yanürün geliri	(0.88)	(0.20)	(2.34)	(0.61)	(3.07)	(0.76)
İstihsal Masrafı	1.59	2.77	1.36	3.09	0.99	3.30
Risturn	0.88	0.88	1.00	1.00	1.05	1.05
Toplam						
istihsal masrafı	2.47	3.15	2.36	4.09	2.04	4.35
º/LB etilen						

P. D. — Prim Değeri
Y. D. — Yakıt Değeri

Hammadde fiyat değişikliklerinin tesiri :

Hammadde fiyat değişikliklerinin istihsal maliyetine tesiri fazla olabilir. Bu durum nafta kullanan ve prim yanürün değerleri baz olan bir tesis için Şekil 1 de gösterilmiştir.

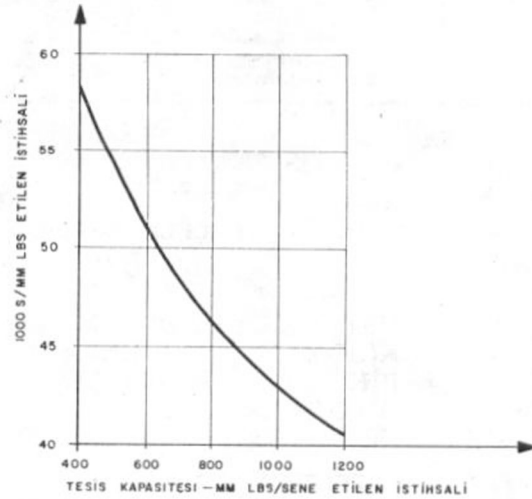


ŞEKİL 1 - HAMMADENİN ETİLEN İSTİHSAL MALİYETİNE TESİRİ

Kapasite tesiri :

Bütün imalat şekillerinde olduğu gibi tesis kapasitesi etilen istihsal ekonomisinde önemli bir rol oynar. Etilen durumunda, kapasite ekonomisi esas olarak birim etilen istihsaline düşen yatırım ihtiyaçlarındaki azalmadan dolayıdır. Bu azalma toplama tesis yatırımının, kapasitelerin oranlarıyla yükselmeyip

kapasitelerin oranının genellikle birden (1) az bir kuvvette olmasındandır. Şekil 2 tesis kapasite değişikliklerinin birim etilen kapasitesi için yatırım üzerine tesirlerini göstermektedir.



ŞEKİL 2

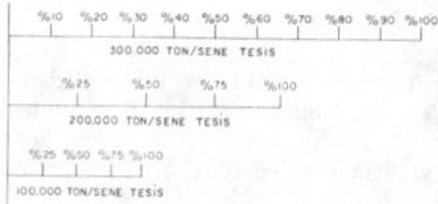
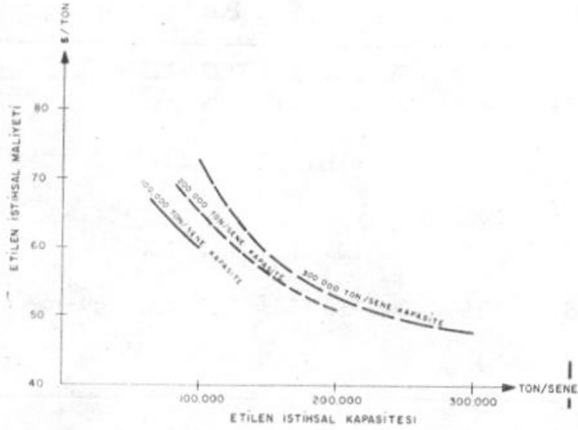
Kapasitenin, nafta işleyen bir Avrupa tesisi için, etilen istihsal fiyatları üzerindeki tesiri Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tesis kapasiteleri büyüyebilir, fakat anlaşılmalıdır ki tesis büyüklüğüyle ilgili menfi faktörler de vardır. Bugün için 700.000 ton/sene etilen istihsal kapasitesinde tesis kurmak mümkündür, fakat bunun üzerinde bir kapasite

tenin birim yatırım masraflarını azaltacağı şüphelidir. Ticarî isbat edilmiş kompresör dizaynındaki sınırlamalar, ana «fractionation» kulelerinin saha imalatı için fazla masraflar,

vesaire, önemli maliyet kesintilerini sınırlandıracaktır. Ayrıca büyük etilen tesislerinin kısmî kapasitede çalışması Şekil 3'de görüldüğü gibi büyük bir dezavantajdır.

KAPASİTE KULLANMA FAKTÖRÜNÜN MALİYETE TESİRİ



KAPASİTE KULLANMA YÜZDELERİ
ŞEKİL - 3

TABLO : 10

Tesis kapasitesinin istihsal maliyetine tesiri
Baz : Nafta, Avrupa yanürün değerleri

Kapasite 10°LBS/Sene	400	700	1000	1200
Etilen				
Maliyet, ¢/LB Etilen				
Hammadde	3.19	3.19	3.19	3.19
İşletme masrafı	2.03	1.80	1.68	1.62
Yekûn	5.22	4.99	4.87	4.81
Yanürün geliri	3.45	3.45	3.45	3.45
İstihsal masrafı	1.77	1.54	1.42	1.36
Risturn	1.45	1.20	1.08	1.01
Toplam istihsal masrafı	3.22	2.74	2.50	2.37

REFERANSLAR

1. Ethylene Plant Size, European Chemical News, 16 October 1964.
2. Ethylene Plant Size, European Chemical News, 30 October 1966.
3. Ethylene Raw Materials and Production Economics, American Chemical Society and the Chemical Institute of Canada Meeting, May 28, 1970.
4. Which Feedstock for Ethylene, Hydrocarbon Processing, November 1968, Vol. 47, No. 11.
5. Ethylene in Europe, The Oil and Gas Journal, December 22, 1969.

TÜRKİYE DEMİR VE ÇELİK İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜNDEN KARABÜK

— HER ÇEŞİTHADDE MAMÜLÜ
— KOK YAN ÜRÜNLERİ
— PİK ÇELİK VE METAL
DÖKÜM SANAYİİ
(50 Tona kadar tek parça döküm)

— ÇELİK KONSTRÜKSİYON
İŞLERİ

Proje - İmalât Montaj ve Mühendislik hizmetleriyle emrinizdedir.

TELEFON : 10

TELGRAF: DEMİRÇELİK-KARABÜK

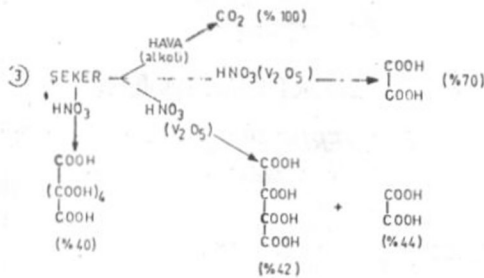
ŞEKERİN NİTRİK ASİT İLE OKSİDASYONU, OKZALİK ASİTİN ELDE EDİLMESİ

Müjgân SELÇUK
Kimya Mühendisi

Nitrik asit ile şekerin oksidasyonu konusunda ilk olarak 1776 yılında Carl W. Scheele çalışmalar yapmış ve kuzukulağı asidi olarak bilinen okzalik asidi elde etmiştir. Fakat, elde edilen bu asidin kuzukulağındaki asit olduğu ancak sekiz sene sonra meydana çıkmıştır. Okzalik asidin ilk bulunuşu böyle olmuş, yalnız birçok teknik güçlükler ve pahalıya mal oluşu nedeniyle uzun müddet tatbik sahası bulamamıştır.

Oksitleme reaksiyonunda genellikle konsantre nitrik asit kullanılır. Reaksiyon şiddeti ve hızı çeşitli katalizlerle arttırılır. Bu katalizler genellikle vanadyum (vanadyum pentoksit şeklinde), molibden, demir (Demir + 3 tuzları halinde) mangan gibi maddelerdir. Reaksiyon esnasında karbonhidratın fazlasının bulunması gereklidir.

Şekerin oksitlenmesi reaksiyon sıcaklığına, kullanılan katalize ve nitrik asitin konsantrasyonuna göre değişir. Şeker oksidasyon şartlarına göre değişen bir seri oksidasyon ününü vermektedir. Katalizsiz, nitrik asit ile oksidasyonda ana ünü şeker asididir. Oksidasyonda V_2O_5 katalizi kullanıldığında okzalit ve tartarik asit karışımı meydana gelmiştir. Reaksiyon şartları şiddetlendirildiğinde (konsantre asit ve katalist) % 70'e kadar okzalik asidi elde edilebilmiştir.



Nitrik asit ile şeker molekülü parçalanır, çoğunluğu 4, bir kısmı da 5 karbonlu hidrokarbonlara ayrılır. 4 karbonlu olanların tartarik asit olduğu tesbit edilmiştir. Tartarik asit

kıymetli bir asittir ve şimdiye kadar sadece şaraptan elde edilmektedir. Bu sebepten şeker, tartarik asidi için iyi bir kaynak olabilir. Yanlız, bu asidin yüzde kaçının tabii (+) tartarik asit olduğu tespit edilmekte ve (—) tartarik asitten ayrılması güç olmaktadır. Yani şekerden elde edilen tartarik asit «recemic mixture» olmaktadır.

Bu sebepten oksidasyon şartlar daha şiddetlendirilir, 4 ve 5 karbonlu maddeler parçalanır ve genellikle 2 karbonlu maddeler meydana gelir. Bu 2 karbonlu ünün okzalik asittir. Okzalik asit istihsalinde mutlaka yanında bir miktar tartarik asidi, şeker asidi ve diğer organik asitler görülmektedir. Solzberg (3) yaptığı bir çalışmada şekerden % 42 tartarik asit ve % 44 okzalik asit elde etmeğe muvaffak olmuştur.

Yakın zamana kadar, nitrik asidin pahalı olması nedeniyle bu metod, okzalik asidin diğer elde etme metodlarıyla rekabet edememiştir. Fakat, reaksiyon esnasında çıkan azot gazların değerlendirilmesi ve nitrik asidin elde edilmesi gerçeği ortaya çıktıktan sonra bu sebep ortadan kalkmıştır. Simpson ve Brooks (1) şekerden okzalik asidi elde edilmesi üzerinde yaptıkları çalışmalarda, şekerin çözelti halinde ilâvesinin daha elverişli olacağını ve glikozun ise reaksiyon şartlarına daha uygun olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Oksitleme ile okzalik asit elde edilmesi, kontuni veya batch operasyonla tatbik edilebilir. Her ikisinde de proses aynıdır. Oksidasyonun olduğu bir reaktör, reaksiyon ürünlerinin alındığı bir kristalizör, reaksiyon gazlarının gönderildiği bir absorber ana kısımlar teşkil eder. Batch tipi operasyonda ham maddeler hep birden ilâve edilir ve reaksiyon başlar. Şeker % 60 lık çözelti halinde, nitrik asit % 60-90 konsantrasyonunda ilâve edilir. Kataliz olarak çoğunlukla vanadyum pentoksit (% 0.001-0.005 V_2O_5) ve demir + 3 tuzu (% 0.39 - 0.80 Fe + 3) kullanılır. Reaktöre ilâve edilen sülfürik asit'de kataliz vazifesi görür, ve oksi-

dasyon şartlarını şiddetlendirir. Reaktör buhar ceketli ve karıştırıcılıdır.

Reaksiyon sıcaklığı 65—71°C civarındadır. Karıştırma 2, 3 saat devam eder. Bu zaman sonunda reaksiyon tamamlanmıştır. Oksidasyon esnasında çıkan gazlar toplanır, azot dioksit oksitlenir ve sonra absorberde su ile reaksiyona sokulup nitrik asit yeniden elde edilmiş olur.

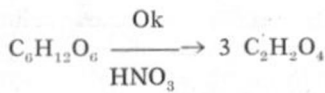
Karıştırma sona erince oksidasyon ürünleri bir tanka alınır. Orada soğumaya bırakılır. Bu esnada okzalit asit kristalleşir. Bu kristaller separatörde sıvı kısımdan ayrılır. Kristaller yıkanır, kurutulur. Tam saf okzalik asit elde edilemediğinden, kullanıldığı yer gerektiriyorsa bu kristaller eritilir yeniden kristalleştirilir.

Separatörlerde okzalit asit kristallerinden ayrılan sıvı kısım içerisinde % 5 kadar kristalleşmeyen okzalik asit, % 50 sülfürik asit, ayrıca reaksiyona girmeyen şeker çözeltisi, az miktar nitrik asit ve oksidasyon esnasında çözünmüş vanadyum ve demir (+ 3) iyonlar mevcuttur. Reaktöre yapılan ilk şarjdaki sülfürik asit miktarı stokiometrik olarak hesap edilemez, sadece separatörden ayrılan sıvının içerisinde % 50 H₂SO₄ bulunması gerekir. Bu şartı sağlayabilmek yeterlidir. Bu sıvı bir depoda toplanır. Bir kısmı şeker çözeltisini sulandırmada kullanılır. Bir kısmı da nitrik aside karıştırılır ve bir sonraki şarja ilâve edilir.

Şekil - 1 Simson patentinden alınmış akım şemasını göstermektedir.

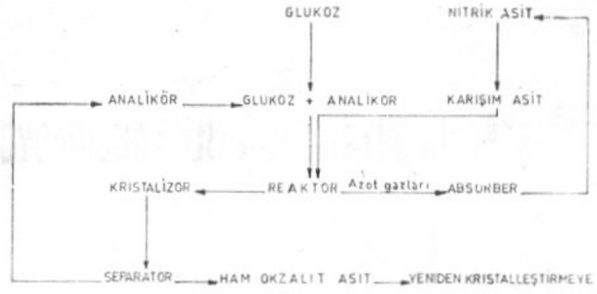
Kontuni operasyonlarda da esas aynıdır. Şeker çözeltisi ve asit reaktöre devamlı olarak, belirli bir hızda, oksidasyonun tamam olabileceği bir hızda ilâve edilir. Ve reaksiyon mahsulü de devamlı olarak reaktörden alınır, kristalizörlerde soğutulur.

Teorik olarak 1 mol şekerden 3 mol okzalik asit elde edilmelidir.



Fakat pratikte 1 mol şekerden ortalama 2 mol okzalik asit elde edilebilmektedir. Yani ortalama 1.5 ton okzalik asit 1 ton şekerden imal edilebilmektedir.

Reaksiyondan çıkan gazlar NO, NO₂ ve N₂O şeklindedir. N₂O gazlarının meydana gelmesi nitrik asit için bir kayıptır, çünkü oksit-



ŞEKİL 1 - NİTRİK ASİT OKSİDASYONU İLE GLUKOZDAN OKZALİT ASİT ELDE EDİLMESİ

lenip absorbe edilemez. Aynı zamanda meydana gelen okzalik asidin parçaları. Okzalik asit reaktör ortamında pek çabuk parçalanan bir üründür, ve en büyük etki de nitrik asit molekülleri tarafından olur. Bu sebepten ortamda nitrik asidin fazlasının bulunmamasına dikkat edilir. Böylece reaktörde daima karbonhidratın fazlasının mevcudiyeti gerekir.

T.C. ZİRAAT BANKASI

HER YERDE HER ZAMAN
hizmetinizde bulunmaktan kıvanç duyar

NARSIHMAN FORMÜLÜ İLE BUHARLAŞMA ISISININ HESAPLANMASI

Cavit AYDEMİR

Kimya Y. Mühendisi

ABSTRACT :

Several equations are proposed for the evaluation of Heat of Vaporization of polar, slightly polar and nonpolar compounds at atmospheric boiling point. Watson has developed an equation to show the variation of heat of vaporization with temperature. In 1966 Narsimhan published a new equation which enables calculation of heat of vaporization of all compounds at all temperatures. An investigation of this equation revealed that it is quite accurate for polar compounds, and a great number of other compounds. However it had to be corrected for most of the hydrocarbons. A new improved form of Narsimhan equation is presented by the author in this article.

GİRİŞ :

Kimyevi maddelerin buharlaşma ısısının hesaplanması için literatürde çok sayıda formüle rastlanır. Bütün bu formüllerde ölçülmesi en kolay ve en sıhhatli olan özelliklerden faydalanılma yoluna gidilmiş ve en az sayıda değer kullanma esasından hareket edilmiştir. Bu formüllerin belli başlıları burada sıralanacak ve kısa bir değerlendirmesi yapıldıktan sonra Narsimhan formülünün tanıtılmasına geçilecektir.

A. NORMAL KAYNAMA NOKTASINDA BUHARLAŞMA ISISI :

(1) Kistyakowsky Formülü :

$$L_b/T_b = 8.75 + 4.571 \log_{10} (T_b)$$

Bu formül büyük sayıda madde için deneysel yollarla elde edilen değerlere çok yakın neticeler verir; fakat polar maddeler için kullanılamaz.

(2) Riedel Formülü :

$$L_b = \frac{T_b (5 \log_{10} P_c - 2.17)}{0.930 - T_b/T_c}$$

Reidel formülü deneysel yoldan elde edilen değerlerden faydalanılarak çıkarılmıştır. Polar olmayan maddeler ve az polar maddeler için gayet sıhhatli değerler verir.

(3) Giacalone Formülü :

$$L_b = 4.576 \frac{T_b \log_{10} P_c}{1 - T_b/T_c}$$

(4) Klein Formülü :

$$L_b = 4.576 \frac{T_b \log_{10} P_c}{1 - T_b/T_c} \sqrt{1 - \frac{1}{P_c (T_b/T_c)^3}}$$

K sabitesinin değerleri :

T_b : 200 Kelvinden küçük ise $K = 1.02$

T_b : 200 ile 300 Kelvin arası $K = 1.04$

T_b : 300 Kelvinden büyük ise $K = 1.045$

Bu formül Giacalone formülünün geliştirilmiş halidir ve daha sıhhatlidir.

(5) Procopi - Jen Su Formülü :

$$L_b = 2.034 (T_b \log_{10} P_c) \frac{1}{(1 - \frac{1}{P_c})} \frac{T_b}{(1 - \frac{1}{T_c})}$$

B. BUHARLAŞMA ISISININ SICAKLIKLA DEĞİŞMESİ :

(1) Watson Formülü :

Buharlaşma ısısının sıcaklıkla değişmesini Watson formülü ile hesaplamak mümkündür. Bu formül teorik bir araştırmaya dayanmaz; deneysel yoldan bulunan değerlerin incelenmesi ile çıkartılmıştır. Polar ve polar olmayan bütün maddeler için gayet sıhhatli değerler verir, bir çok madde için hata % 3'den az, büyük ekseriyet için % 1 civarındadır.

$$\frac{L_2}{L_1} = \left(\frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^{0.38}$$

B₁ formülünün kullanılabilmesi için L₁ veya L₂'den birinin biliniyor olması gerekir. Bunun için de yukarıda verilen formüllerden birisi kullanılmalıdır.

C. NARSİMHAN FORMÜLÜ :

Indian Institute of Technology Kimya Kürsüsü Dekanı G. Narsimhan 1966'da polar ve polar olmayan maddelerin buharlaşma ısısını bütün sıcaklıklarda hesaplamada kullanılabilecek bir formül yayınlamıştır.

$$L_N = \frac{1.987 T_c (\log_e P_c) (1 - T_r)^{3/8}}{(1.963 - 2.46 T_{rb})}$$

Bu formülün polar ve polar olmayan maddeler için Giacalone ve Riedel formüllerinden daha sıhhatli olduğu iddia olunmuştur. Bu bahsin yazarı tarafından Pennsylvania State Üniversitesinde formülün değerlendirilmesi yapılmıştır.

Değerlendirmede 42 hidrokarbon, 7 hidrokarbon türeği, su, amonyak ve sülfür dioksit için değişik sıcaklıklarda 500'den fazla değer elektronik hesap makinesi ile hesaplanmış, bunların deneysel yollarla bulunan değerlerle mukayesesi yapılmıştır. Şu neticelere varılmıştır:

a. Deneysel değerlerle formül yoluyla bulunan değerler arasındaki fark 40 atmosferden küçük kritik basınçlar için pozitif, büyük basınçlar için negatiftir.

b) Hidrokarbonların molekül ağırlığı büyüdükçe hatada büyümektedir. Meselâ n-bütan için hata % 1,5 iken, n-oktan için % 18,1'dir.

c. Polar maddeler için formül iyi netice vermektedir. Hata % 3 veya daha azdır.

D. GELİŞTİRİLMİŞ NARSİMHAN FORMÜLÜ :

Hata yüzdesinin kritik basınçla değişmesi koordinat eksenlerinde çizildiğinde noktaların gelişi güzel dağılmayıp bir eğri üzerine düştüğü görülmüştür. Bu Narsimhan formülüne bir düzeltme kat sayısı uygulanabileceğini göstermiştir. Yeni formül şöyledir:

$$L_D = \frac{L_N}{1.168 - 0.0603 \log_e (P_c - 23.8)}$$

Not: $\log_{10} X = (0.4343) \log_e X$

Bu geliştirilmiş formülünde bir değerlendirilmesi yapılmış ve şu neticelere varılmıştır.

a. Hidrokarbonların % 90'ı için bu formül % 2'den daha az hata verir. Hidrokarbonların büyük bir kısmı için hata % 1'den daha azdır.

b. Polar maddeler ve inorganik maddeler için Narsimhan formülü eski haliyle kullanılabilir.

Narsimhan formülü diğerlerine nazaran daha tekâmül etmiş bir formüldür; bütün sıcaklıklarda buharlaşma ısısını hesaplamak imkânını verir. Diğer formüllerle sadece normal şartlardaki değer hesaplanabiliyordu. Watson formülünde herhangi bir sıcaklıkta bir buharlaşma ısısının bilinmesini gerektiriyor, ancak ondan sonra buharlaşma ısısının sıcaklıkla değişimini hesaplamak mümkün olmuyordu. Geliştirilmiş Narsimhan formülünün üstünlüğü hem hassas değerler vermesinde ve hem de bütün sıcaklıklarda kullanılabilmesindedir.

Semboller :

- L : Buharlaşma ısısı, Kalori/Mol
 L_b : Normal şartlarda buharlaşma ısısı, Kal./Mol
 P_c : Kritik basınç, Atmosfer
 T : Kaynama noktası, Kelvin
 T_b : Normal kaynama noktası, Kelvin
 T_c : Kritik sıcaklık, Kelvin
 T_r : T/T_c
 T_{rb} : T_b/T_c

İ L Â N

Türkiye Odalar Birliği Sanayi Dairesi tarafından hazırlanan «Türkiye Kimya Sanayii Rehberi» 25 TL karşılığında satışa çıkarılmıştır.

Türkiye Kimya Sanayii konusunda ayrıntılı bilgileri kapsayan bu

rehberi bütün üyelerimize tavsiye ederiz.

Not : Adı geçen rehber :

Türkiye Odalar Birliği Atatürk Bulvarı No. 49 Ankara adresinden temin edilmektedir.

MESLEKDAŞLARIMIZI



Çetin GÖKÇEK
Heidelberg Ü.
1961



Doğan URAL
İst. Kimya Fak.
1968



Nevzat TUNÇKAN
İst. Kimya Fak.
1968



Cahit GÖÇER
Ank. Ü. Fen Fak.
1968



Levent ÜNSAL
İ.T.Ü. Kimya Fak.
1968



Ahmet CANTEKİNER
Ank. Ü. Fen Fak.
1968



Y. Ziya ÖZKAN
İst. Ü. Kimya Fak.
1968



Salih GÜN
İ.T.Ü. Tek. O.
1968



Efraim AVSAR
İ.T.Ü. Kimya Fak.
1968



Mehmet DEMİRKIRAN
Ank. Ü. Fen Fak.
1968



Güven ERKARTAL
İST. Ü. Kimya Fak.
1968



A. Adnan ÖZÜ
İst. Ü. Fen Fak.
1967



Bahattin KÖRÜKCÜ
İst. Ü. Kimya Fak.
1968



Semsettin ERKÖSE
Ank. Ü. Fen Fak.
1965



Hamdi TERZİOĞLU
İ.T.Ü. Tek O.
1968



Coşkun YANIKOĞLU
İ.T.Ü. Tek O.
1968

TANIYALIM



Esen PAMUKÇU
Ank. Ü. Fen Fak.
1966



Kudret FİDANBOY
İ.T.Ü. Tek O.
1966



Ender ERDİK
İ.T.Ü. Tek O.
1966



Ö. İltan BİLGİN
Robert Koleji
1967



Bülent NAKİPOĞLU
İ.T.Ü. Kimya Fak.
1968



T. Sanlı CETİNSAVAS
Ank. Ü. Fen Fak.
1953



Mehmet GÜMÜŞBURUN
İ.T.Ü. Tek O.
1965



Apostol YANIDİS
İst. Ü. Fen Fak.
1966



Nejat KALAYCIOĞLU
İ.T.Ü. Tek O.
1964



L. Müfit Garipağaoğlu
İst. Ü. Fen Fak.
1964



Rıdvan TOKAY
İst. Ü. Fen Fak.
1964



Taner BARDAMCIOĞLU
İ. T. Ü. Tek. O.
1966



Yaşar AKYÜREK
İ. Kimya Ö. Y. O.
1968



Tevfik GÖKSEL
Robert Koleji Y.O.
1966



Hakkı AKSU
İst. Ü. Kimya Fak.
1968



Güner SÜMER
Alfred Ü.
1965

TÜRKİYE ŞİŞE VE CAM FABRİKALARI A.Ş.



TÜRKİYE ŞİŞE VE CAM FABRİKALARI A.Ş.

Pasabahçe® . Teknikcam® . Tapkapı® . Çayırava® . Fibrocamlar®

**AMERİKA, AVRUPA, ORTADOĞU VE
AVUSTRALYA'YA YAPTIĞI İHRACATLA
DÜNYA CAM PAZARINA GİREN ŞİRKET**

KRİSTAL, DÜZ VE RENKLİ CAMDAN ZÜCCACİYE, AYDINLATMA CAMLARI,
CAM BORU, CAM ÇUBUK VE DİĞER ÖZEL CAMLAR, ŞİŞE VE DİĞER SİNAİ
CAM KAPLAR, CAM İNŞAAT MALZEMESİ, PENCERE CAMI, DÜZ VE BOMBELİ
OTO KIRILMAZ CAMI, RENKLİ EMAYE DURACAM VE FİBROCAM (CAM TULÜ)
İMALÂTIYLA BÜTÜN TÜRKİYENİN HİZMETİNDE

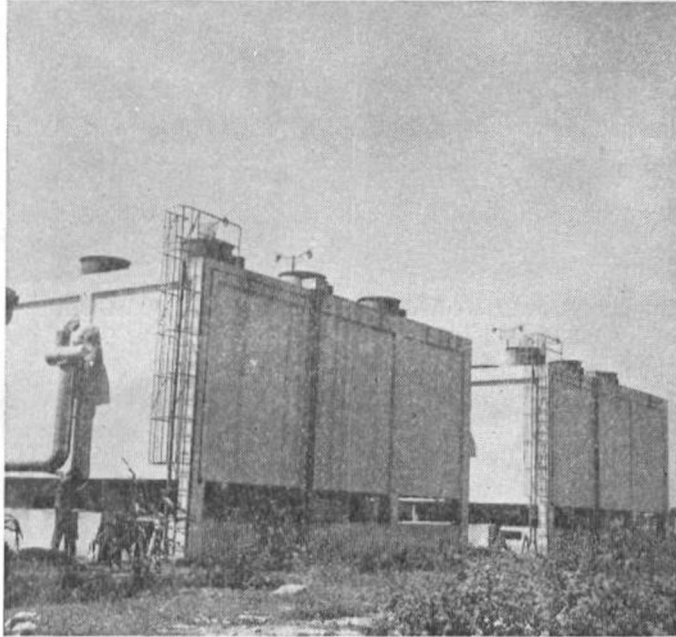
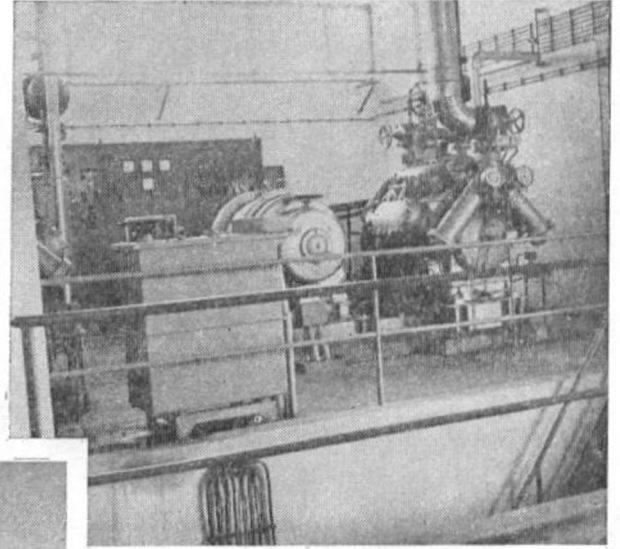
Tekstil kliması konusunda Türkiye'de en büyük referansa sahip olan şirketimizin

. ADIYAMAN SÜMERBANK TEKSTİL FB.	. NEVŞEHİR SÜMERBANK TEKSTİL FB.
. BERGAMA " " "	. ADANA PAKTAŞ FABRİKASI
. DENİZLİ " " "	. ADANA SASA FABRİKASI
. DİYARBAKIR " " "	. BURSA POLYLEN FABRİKASI
. ERZİNCAN " " "	. BURSA SİFAŞ FABRİKASI
. KARAMAN " " "	. MENSUCAT SANTRAL FB. YENİ TESİSLERİ
. MALATYA " " "	. VAKKO HAZIR GİYİM VE TEKSTİL FB.

vs. gibi sayısız tesisten sonra ..

Türkiye Tekstil Endüstrisine yeni bir hizmeti !

ADANA SÜMERBANK TEKSTİL FABRİKASI



BU FABRİKANIN

- . KLİMA
- . ISITMA
- . SOĞUTMA
- . HAVALANDIRMA
- . OTOMATİK KONTROL
- . PNÖMATİK TESİSATI
- . MUTFAK TESİSATI

ve

İLGİLİ İNŞAATI

tarafımızdan ikmâl edilerek
SÜMERBANK'a
teslimi yapılmıştır.



SANAYİ VE TİCARET A. Ş.
ISITMA — KLİMA — SOĞUTMA
ENDÜSTRİ TESİSLERİ

Fabrika : Tikveşli Yolu 10, Topçular/Rami — İstanbul Tel. : 23 21 20/5 hat
Satış Merkezi : Necatibey Caddesi 84, Karaköy — İstanbul Tel. : 49 14 00/5 hat
Ankara Şubesi : Anbarlar Yolu, 4/1, Sıhhiye — Ankara Tel. : 12 19 57 - 12 27 39
İzmir Şubesi : 1448. Sokak 6/4, Alsancak — İzmir Tel. : 32 997

Marshall



BOYA ve VERNİK SANAYİİ A. Ş.

Güvenebileceğiniz en iyi Kaliteleriyle
Emrinizde ve Hizmetinizdedir

- BİLÜMÜN VERNİKLERİ
- SENTETİK ve SANAYİ BOYALARI
- P.V.A TUTKAL ve BOYA BİNDER'LERİ

VAZİHANE Kabataş Mecidi Meb'usan Cad. No. 147 Tütür Men Kat 2
TELEFON 45 81 40 8 HAT

Fabrika : Topkapı Maltepesi Litros yolu No. 7-9 İstanbul
TELEFON : 21 22 71 - 21 22 72

ANK. İTİBAT BÜROSU 19 85 66

