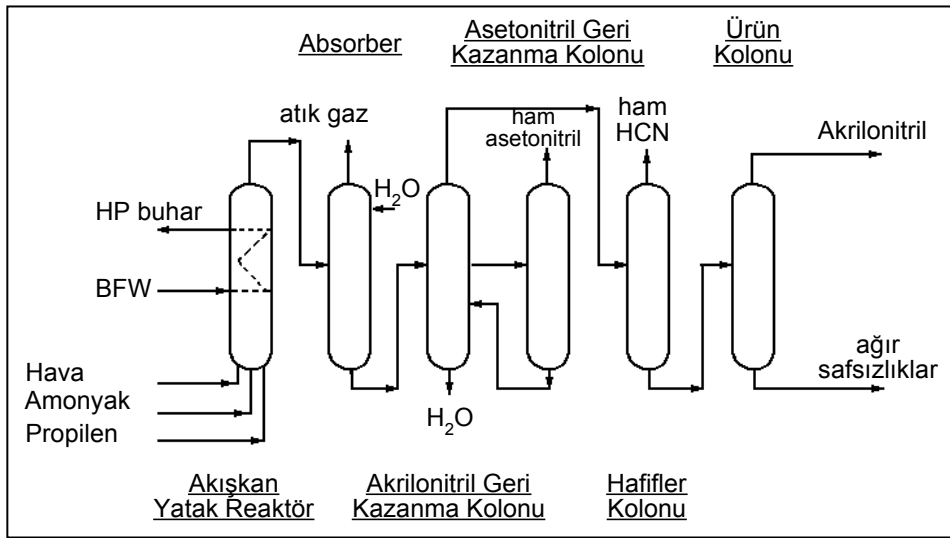


## HİDROKARBON PROSES ÖZETLERİ VE AKIM ŞEMALARI

Ref. e-makaleleri

### AKRİLONİTRİL

(SOHIO PROSESİ, THE BADGER COMPANY, INC.)



#### 1. UYGULAMA

Propilen, susuz amonyak ve havadan, amoksidasyon reaksiyonuyla akrilonitril üretilen bir prosestir. İstenilirse çıkan HCN yan ürünü (safılık %99), satılmak üzere geri-kazanılabilir.

#### 2. PROSESİN TANIMI

Propilen, kuru amonyak ve hava, 5 – 30 psig (0.34 – 2 atm) ve 400 – 510 °C deki akışkan-yataklı katalitik bir reaktöre gönderilir. Reaktörden çıkan akım, bir karşı-akımlı absorberde su ile yıkanır; suda tutulan organik maddeler distilasyonla geri-kazanılır. Absorberden alınan ham akrilonitrilden hidrojen siyanür, su, hafif ürünler

ve yüksek kaynama noktalı safsızlıklar, fraksiyonlamayla uzaklaştırılarak saf akrilonitril elde edilir.

Prosesin özelliği, akışkan-yataklı reaktörden şarjın bir kez geçişıyle yüksek verimde bir dönüşüm elde edilmesidir. Ayırma ve reaksiyona girmemiş ham maddelerin geri-kazanılması gibi işlemler gerekmez.

### **3. KATALİZÖR**

Proseste, katalist-49 adıyla bilinen akışkan-yatak katalizörü önerilir. prosesin endüstriyel uygulamaya başlandığından bu yana geliştirilen dördüncü jenerasyon katalizördür. Bundan öncekilere göre üretilen akrilonitril/propilen (ton) oranı daha yüksek, atık miktarı daha düşüktür.

### **4. ÜRÜNLER**

Akrilonitril yanında bir miktar asetonitril ve HCN elde edilir. İstenildiğinde, yan ürün olarak amonyum sülfat ve asetonitril de üretilebilir.

### **5. KURULU İŞLETMELER**

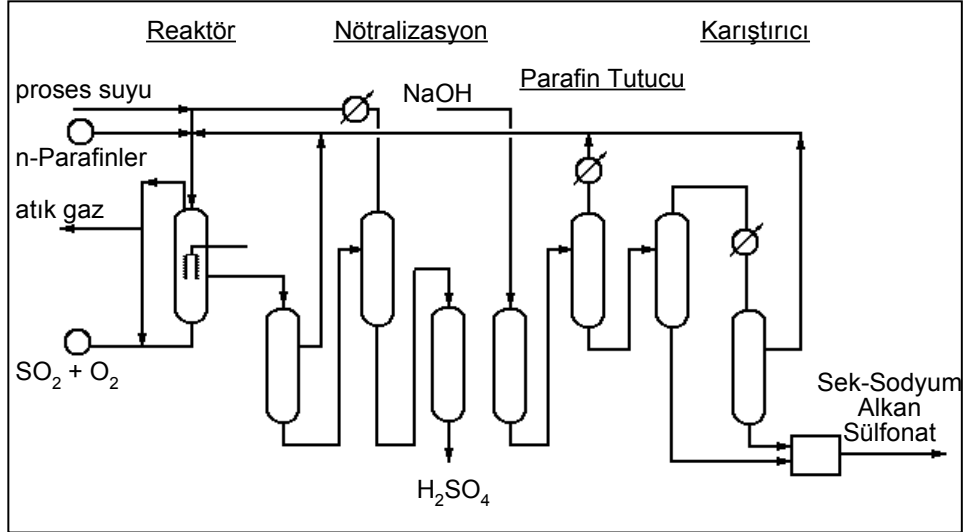
Dünyada bu proses ile çalışan 45 fabrika bulunmaktadır ve toplam kapasiteleri 2 700 000 ton/yıl dır. Fabrikaların kapasiteleri 9 000 - 180 000 ton/yıl akrilonitril arasında değişir.

### **6. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, March 1991, p. 121-192 (The Badger Company, Inc.), November 1963, P.139, November 1962, P.187; July 1959, P.264; Chemical Engineering Progress, October 1960, P.65.

## Sec - ALKAN SÜLFONAT

(HOECHST A.G.)

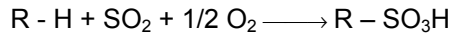


### 1. UYGULAMA

Normal parafinler (C<sub>14</sub> – C<sub>17</sub>), kükürt dioksit ve oksijenden, sülfoksidasyon reaksiyonuyla sekonder sodyum alkan sülfonatın üretildiği bir prosestir; ürünün bioparçalanma derecesi çok yüksektir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Sülfür dioksit ve oksijen, doymuş düz-zincirli hidrokarbonlarla reaksiyona girerek sülfonik asitleri oluşturur.



Reaksiyon, n-parafinler karışımıyla bir reaktörde UV-radyasyonla başlatılır; ekzotermiktir ve çıkan ısının uzaklaştırılması için soğutmaya gereksinim olur.

Reaktörden çıkan ürün bir karışımdır; sülfonik asit, reaksiyona girmemiş parafinler, sülfürik asit, SO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> (ekstrakt). Reaksiyona girmemiş parafinler, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ayrılır ve reaktöre geri-döner.

Oluşan sülfürik asit hemen ayrılır. Ekstrakt, %50 lik kostik soda ile nötrleştirilir ve nötral ekstrakt bir buharlaştırıcıda kurutulur. Bu ara üründe bulunan az miktardaki hidrokarbonlar, bir sonraki buharlaştırıcıda ve bir sıyırma kolonunda uzaklaştırılır. Elde edilen ergimiş alkan sülfonata su ilave edilerek viskozitesi düşürülür ve kolay pompalanabilir özellik kazandırılır.

### 3. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

(1000 kg sekonder-alkan sülfonat için)

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| n-parafinler (% 98), kg    | 700    |
| Sülfür dioksit (% 100), kg | 450    |
| Oksijen (% 99.5), kg       | 120    |
| NaOH (% 100), kalsine), kg | 180    |
| Elektrik gücü, kWsa        | 500    |
| Buhar (3.5 bar), kg        | 3 000  |
| Yakıt, kcal                | 80 000 |

### 4. KURULU İŞLETMELER

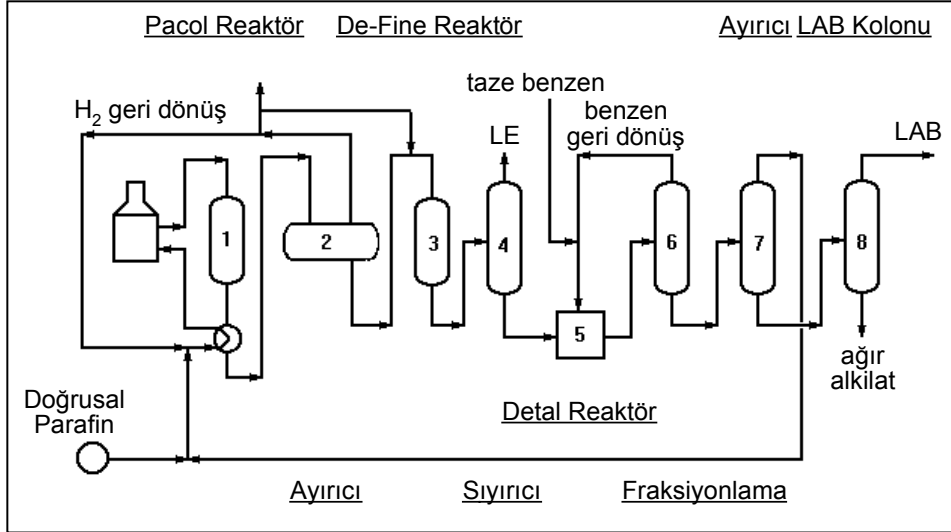
Kurulu üç fabrika bulunmaktadır ve toplam kapasiteleri 72 000 t/yıl dır (1984 sonu).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon processing, November 1985, P.119 (Hoechst A.G.).

## ALKİL BENZEN, LİNEER

### (UOP PROSESİ)



### 1. UYGULAMA

C<sub>10</sub> – C<sub>14</sub> lineer parafinlerden, dehidrojenasyon ve seçici hidrojenasyon reaksiyonları ile alkilerin, bunlarla da benzenin alkilasyonu ile lineer alkilbenzenin (LAB) elde edildiği bir prosesdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Lineer parafinler, Pacol reaktöründe(1) dehidrojene edilerek lineer olefinlere dönüştürülür. Reaktör çıkışı bir ayırıcıya(2) alınır; gaz ve sıvı fazlar ayrılır. Sıvı faz De-Fine reaktörüne(3) verilir; burada ayırıcıdan gelen diolefinler mono-olefinlere çevrilir. De-Fine reaktöründen çıkan karışımdaki hafif ürünler bir sıyırıcıda(4) çekilerek uzaklaştırılır; olefin-parafin karışımı sabit yataklı Detal reaktörüne(5) gider ve burada benzenle reaksiyona girerek lineer alkil benzen(LAB) oluşturur. Reaktörden çıkan karışım fraksiyonlama bölümüne(6) girer; reaksiyona girmemiş benzen ayrılır ve Pacol bölümüne geri-döndürülür. LAB ve ağır alkilatlar işleme kolonunda(8) ayrılır; kolonun tepesinden LAB, dibinden ağır alkilatlar alınır.

Proseste atık akımı yoktur. Kullanılan katalizörler korozif değildir ve kullanım sırasında özel önlemlere gereksinim olmaz.

### 3. VERİM

100 kısım (ağırlıkca) LAB üretimi için, 76 kısım lineer parafinler ve 33 kısım benzen tüketilir. Elde edilen LAB ın brom indeksi 15 ten küçük, sülfolanabilme özelliği %99 dur.

### 4. EKONOMİK DURUM

50 000 t/yıl LAB üretimi esas alındığında, aşağıdaki ekonomik veriler çıkarılmıştır.

|                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| Yatırım, \$/t/yıl                  | 680                 |
| Yardımcı maddeler, 1 Ton LAB için  |                     |
| Katalizör ve kimyasal maddeler, \$ | 36                  |
| Enerji, kWsa                       | 182                 |
| Su, soğutma, m <sup>3</sup>        | 320                 |
| Yakıt, kcal                        | 4 x 10 <sup>6</sup> |

### 5. KURULU İŞLETMELER

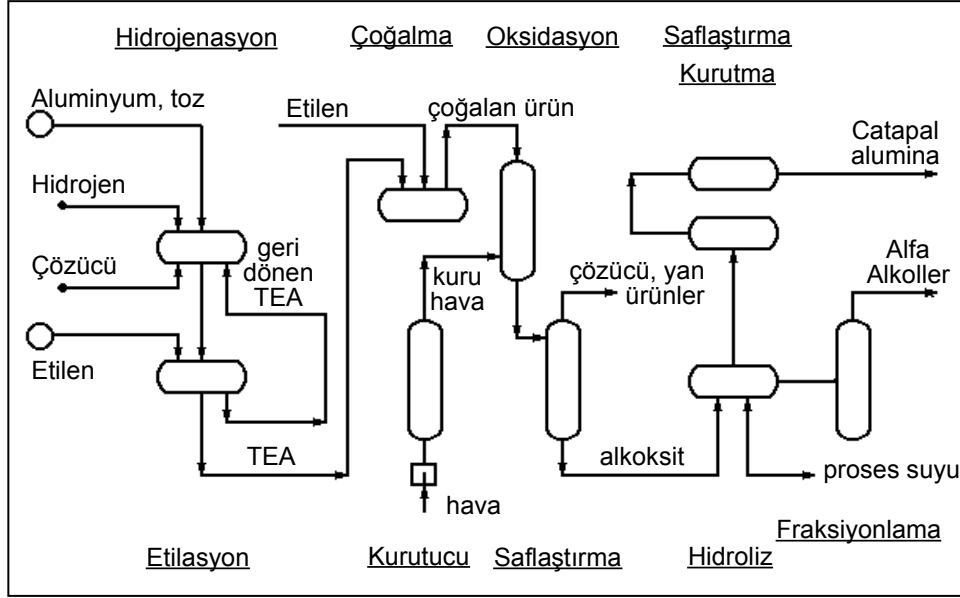
19 kurulu, 8 dizayn veya kuruluş aşamasında olan fabrika bulunmaktadır.

### 6. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (UOP-CEPSA); "Recent Advances in the Production of Chemical Industry, University of Cambridge, England, March 1990.

## alfa - ALKOLLER

(ALFOL ALKOL PROSESİ, VISTA CHEMICAL CO.)



### 1. UYGULAMA

Etilen, alüminyum, hidrojen, çözücüler, hava ve sudan etilasyon, oksidasyon ve hidroliz reaksiyonlarıyla çift-sayıllı, düz-zincirli alfa-alkollerin üretildiği bir prosestir. Proseste yan ürün olarak çok saf alumina veya alum da üretilir.

### 2. PROSESİN TANIMI

#### 2.1. Trietilalüminyum Hazırlanması:

Alüminyum tozu uygun bir çözücü içinde çamur halinde karıştırılır ve trietilalüminyumlu ortamda kuru hidrojenle hidrojenlendirilir. Reaksiyondan çıkan ürün dietilalüminyum hidrid, etilenle reaksiyona girerek trietilalüminyum oluşturur. Polimerizasyona verilen her bir mole karşılık, 2 mol trietilalüminyum (TEA) hidrojenasyon kademesine geri-döndürülür.

## 2.2. Çoğalma:

Trietilalüminyum etilenle reaksiyona girerek yüksek-molekül-ağırlıklı alkilalüminyumları meydana getirir. Polimerizasyondan sonraki bozundurma işlemiyle C<sub>2</sub> den C<sub>22</sub> ye kadar olan alkil zincirleri karışımı elde edilir. Çoğalma reaksiyonu çok ekzotermiktir; çoğalan zincir ve trietilalüminyum, su ile şiddetle reaksiyona girdiğinden açığa çıkan ısı bir hidrokarbonla transfer edilir. Optimum verim için reaksiyon yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta yapılır.

## 2.3. Oksidasyon:

Çoğalan ürün, kontrollü koşullarda kuru hava ile oksitlenerek alkoksitlere dönüştürülür. Oksidasyon reaksiyonu çok ekzotermiktir ve yan ürün olarak esterler, eterler, oksitler, aldehitleri verir; bunlar, hidrolizden önce fazla miktarda çözücüyle uzaklaştırılır.

## 2.4. Hidroliz:

Saflaştırılmış alkoksit su ile reaksiyona sokularak ham alkoller ve alumina çamuruna dönüştürülür. Bir saflaştırma işleminden sonra kurutma uygulanarak su ayrılır ve yüksek-safılıkta %75 lik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATAPAL alumina elde edilir. Yüksek-safılıkta bir alum çözeltisi istendiğinde, hidroliz reaksiyonu %98 lik sülfürik asitle yapılır.

## 2.4. Fraksiyonlama:

Ham alkoller kurutulur ve distillenir; fraksiyonlamayla her bir alkol tek tek elde edilebileceği gibi, ikili karışımlar halinde de toplanabilir. Yüksek-molekül-ağırlıklı alkoller vakumda distillenir.

## 3. KURULU İŞLETMELER

Vista Chemical Co.'nun 100 000 ton/yıl, Almanya'da Condea'nın 65 000 t/y, The Soviet Petrochemical Ministry'nin 50 000 t/yıl kapasiteli fabrikaları çalışmaktadır (1985).

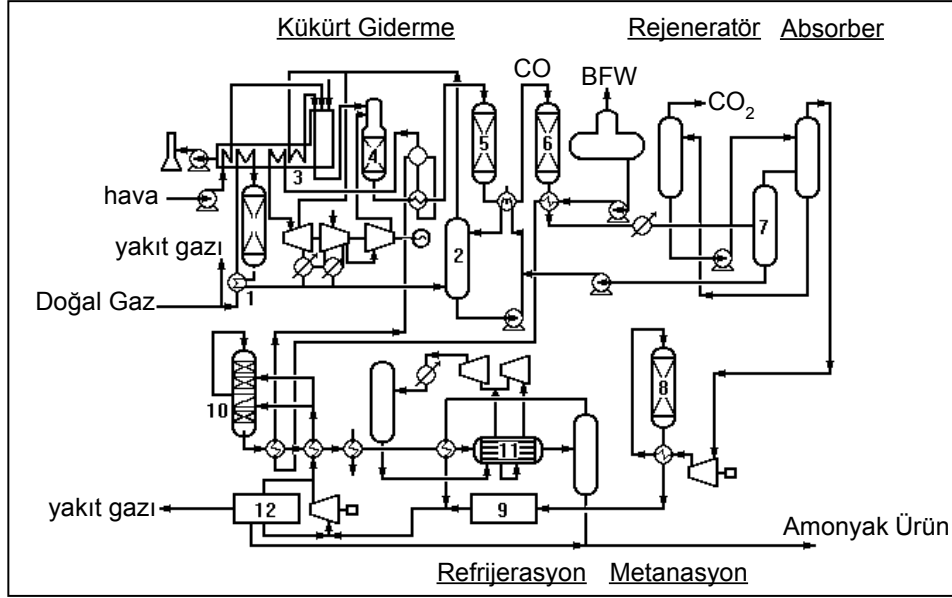
## 4. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.120 (Vista Chemical Co.); Chemical Engineering Progress, May 1962, P.85.



## AMONYAK

(AMV PROSESİ, IMPERIAL CHEMICAL IND. PLC.)



### 1. UYGULAMA

Doğal gazdan, metanasyon reaksiyonuyla amonyak elde edilen bir prosestir. Diğer hidrokarbonlar da ham madde olarak kullanılabilir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Doğal gaz, geri-dönen hidrojenle karıştırıldıktan sonra ısıtılır ve içerdiği kükürttan arındırmak için desülfürizere(1) gönderilir, buradan saturatör(2) geçer; bu sırada, besleme tankından (1)e gelen doğal gazı ısıtırken, kendisi bir miktar soğur. Saturatörde, sirküle eden sıcak proses kondensatıyla karışır,(2) den çıkan akım, buhar/ karbon oranı 2.8/1 olacak şekilde bir miktar daha buharla karışır ve sıcak gaz birinci reformerde, ön-ısıtma işlemiyle 700-800 °C sıcaklığa ve 28-45 bar basınca getirilir(3). Gaz karışımı ikinci bir reformer ünitesine beslenir ve proses havasıyla ısıtılır(4); burada sıcaklığı 900-950 °C ye ulaşır. Sıcak gaz soğutulur (aşırı ısınmış yüksek basınçlı gaz üreterek) ve yüksek sıcaklık (HT) ve düşük

sıcaklık (LT) dönüştürücülere girer(5,6); bu ünitelerde karbon monoksitin büyük bir kısmı karbon dioksit'e dönüşür. Proses gazının HT ve LT dönüştürücülerdeki soğutma işlemi, saturatöre beslenen sirkülasyon suyunun ısıtılmasıyla sağlanır. LT dönüştürücüyü terkeden gazın ısı ise, yüksek basınçlı kazan besleme suyunun (BFW=boiler feed water) ön-ısıtma işleminde kullanılır.

LT dönüştürücüden çıkan soğuk gaz, bir CO<sub>2</sub> uzaklaştırma ünitesine(7) alınır; buradan doğrudan doğruya sentez gaz kompresörüne ve sonra da metanatöre(8) gider. Bu düzen, dışarıdan ısı gereksinimini en düşük düzeye indirir. Proses gazı kurutulur(9) ve sentez ünitesine gelir.

Sentez üretiminde geleneksel katalizörler kullanılır. Herhangi bir amonyak dönüştürücü ünitesinden yararlanılabilir. Dönüştürücüyü(10) terkeden sıcak gazlar yüksek-basınçlı kazan besleme suyu ve dönüştürücü besleme gazı ile soğutulduktan sonra refrijerasyon ünitesine(11) geçer, buradan amonyak saf olarak elde edilir.

Sirkülatörden çıkan yan akım, basit bir soğutma ünitesine(12) gelir. Burada, reaksiyona girmemiş kısımlar yoğunlaşarak, yakıt olarak kullanılmak üzere ayrılırken, hidrojen sirkülasyon pompasına geri-döner.

### **3. EKONOMİK DURUM**

Üretim fiyatları, doğal gaz fiyatına ve kapitale bağlıdır. Ham madde ve yardımcı madde (yakıt) maliyeti, fabrikanın akım şemasına ve coğrafik yerleşime göre değişir. Elektrik tüketimi 48 kWsa/ton NH<sub>3</sub> dolayındadır.

### **4. KURULU İŞLETMELER**

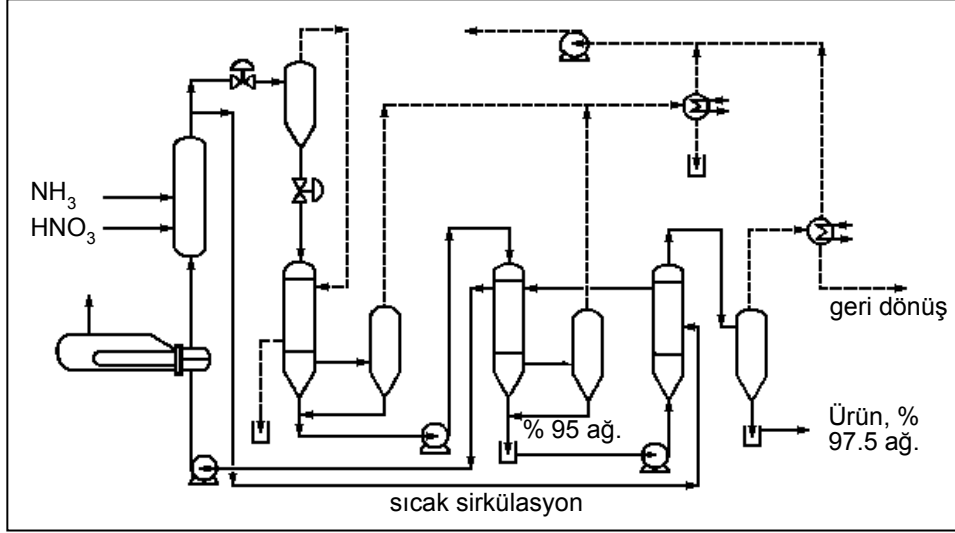
Ontario'da CIL Inc.'in 1100 ton/gün kapasiteli bir amonyak fabrikası vardır.

### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, March 1991, p. 121-192 (ICI Ind. PLC, The M. W. Kellogg Co., Brown&Root Braun, ICI), November 1985, P.121 (Imperial Chemical Ind.), P.122 (The M. W. Kellogg Co.).

## AMONYUM NİTRAT

(CARNIT PROSESİ, CARBOCHIM S.A.)



### 1. UYGULAMA

Nitrik asitin amonyakla nötralizasyon reaksiyonu ile amonyum nitratın elde edildiği bir prosestir; ürün %99.8 lik (ağırlıkça) amonyum nitrat(AN) çözeltisidir. Carnit prosesinde dışardan ısıya gereksinim olmaz, enerji verimi yüksektir ve kapital düşüktür.

### 2. PROSESİN TANIMI

Nitrik asit ve amonyak gazı, yüksek-geri-dönüslü bir akış sisteminde reaksiyona sokulur; çalışma basıncı, çözeltinin buhar basıncından daha yüksek tutulur. Proses buharı üretilmez. Geri-dönüş oranı ayarlanarak çözelti geri-dönüş akımı soğutulur (bir dizi ısı değiştiriciyle), sıcaklık kontrol altında tutulur. Sıcak geri-dönüş çözeltisi reaktörden 185-190°C de çıkar, ısı değiştiricisine akar ve burada ısıyı bırakır; bu ısı %99.8 lik ürün çözeltisi üretiminde kullanılır. Sistemdeki diğer değiştiriciler buharlaştırıcılardır ve %95 lik çözeltiyle ihraç buhar verirler. Sistemdeki çözelti hafif amonyaklıdır. Üründeki serbest amonyak, basınç düşürülmesinden önce, az miktarda nitrik asit injeksiyonuyla nötralleştirilir. Carnit prosesinin özelliği,

izobarik bir konsantrasyon işlemiyle (buharlaşma ısısının püskürtülen buharla sağlanması) basıncın düşürülmesi ve adyabatik püskürmenin kendi kendini ayarlamasıdır. Gaz akım yoktur; sıvı akımın amonyum nitrat içeriği ağırlıkça 400 ppm seviyesindedir. %45 lik asit çözeltisine kadar prosesin kendi enerjisi yeterlidir; daha yüksek konsantrasyonlarda ihraç buhar elde edilir.

### 3. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

(1 ton %100 lük amonyum nitrat için)

|   |      |
|---|------|
| Elektrik, kWsa                            | 1.85 |
| Soğutma suyu ( T = 10 °C), m <sup>3</sup> | 18   |
| Kazan besleme suyu (BFW), kg              | 133  |
| Buhar, 5 bar, kg                          | 127  |
| Kondensat, kg                             | 523  |
| Kondensat AN kaybı, kg                    | 0.2  |

### 4. KURULU İŞLETMELER

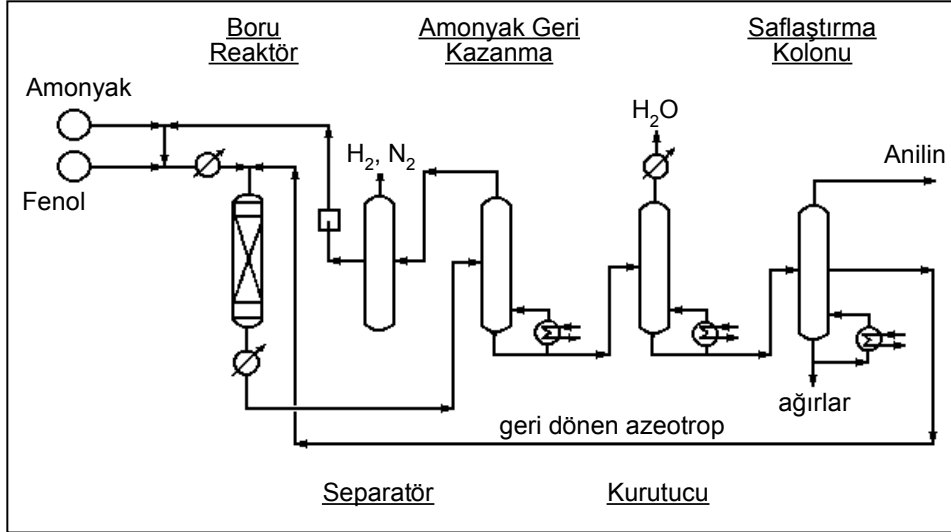
Carbochim'in kendi fabrikasında kullanmak üzere geliştirdiği bir pilot tesisi vardır. Mühendislik aşamasında olan 600 ton/gün kapasiteli integrale bir fabrika Belçika'da kurulmaktadır (1985 yılı bilgileri).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.123 (Carbochim S.A.), May 1985, P.109-113 (patentler).

# ANİLİN

(HALCON SD GROUP, INC.)



## 1. UYGULAMA

Fenolden, amonoliz reaksiyonuyla anilinin üretildiği bir reaksiyondur.

## 2. PROSESİN TANIMI

Tanktan alınan fenol, gereğinden fazla amonyakla karıştırıldıktan sonra buharlaştırılır, ısıtılır ve sabit-yataklı adyabatik bir reaktöre beslenir. Reaktörde bulunan katalizörle fenol ve amonyak reaksiyona girerek anilin ve su oluşturur. Reaktörden çıkan gaz akımı kısmen yoğunlaşır, sıvı ve gaz fazlar birbirinden ayrılır.

Gaz fazı, reaksiyona girmemiş amonyaktır; sıkıştırılır ve geri-döndürülür. Sıvı kısım, amonyak uzaklaştırıldıktan sonra distillenir ve çok saf anilin elde edilir. Reaksiyona girmemiş az miktarda fenol, anilin-fenol azeotropu şeklinde geri-kazanılır ve reaksiyona döndürülür.

Prosesin en önemli özelliği, Halcon SD-katalizörüdür; fenolü, stökiyometrik verime çok yakın bir seviyede amonyağa dönüştürür. Bu nedenle saflaştırma işlemi ol-

dukça basittir ve elde edilen anilin fevkalade saftır. Katalizörün yaşam süresi, yedi yıl gibi oldukça uzun bir zamandır.

Prosesin diğer bir özelliği, reaksiyona giren maddelerin oranlarını değiştirmeye olanak vermesidir. Böylece, yan ürün difenilaminin ağırlıklı üretimi mümkün olabilmektedir. Çok saf difenilamin elde edilmesi için ilave bir saflaştırma sistemi gerekir. Böyle bir çalışma durumunda bile katalizörün yaşam süresi değişmez.

### **3. EKONOMİK FAKTÖRLER**

Gerekli kapital, nitrobenzenin indirgenmesi esasına göre çalışan teknolojiye göre çok daha düşüktür; 50 000 t/yıl kapasiteli bir fabrika 12.6 milyon dolara kurulmuştur (1985). Fazla miktarda fenolün bulunduğu, çok saf anilin üretimi arzu edildiği veya az miktarda kapitalla üretim yapılmak istendiğinde bu proses tercih edilir.

Ham madde olarak fenol kullanılmasının diğer bir avantajı da, klasik benzen-bazlı teknolojilerde bulunan tehlikeli nitrasyon reaksiyonunun ve asit temizleme kademesinin olmayışıdır. Bu nedenle atık problemleri çok azdır.

### **4. KURULU İŞLETMELER**

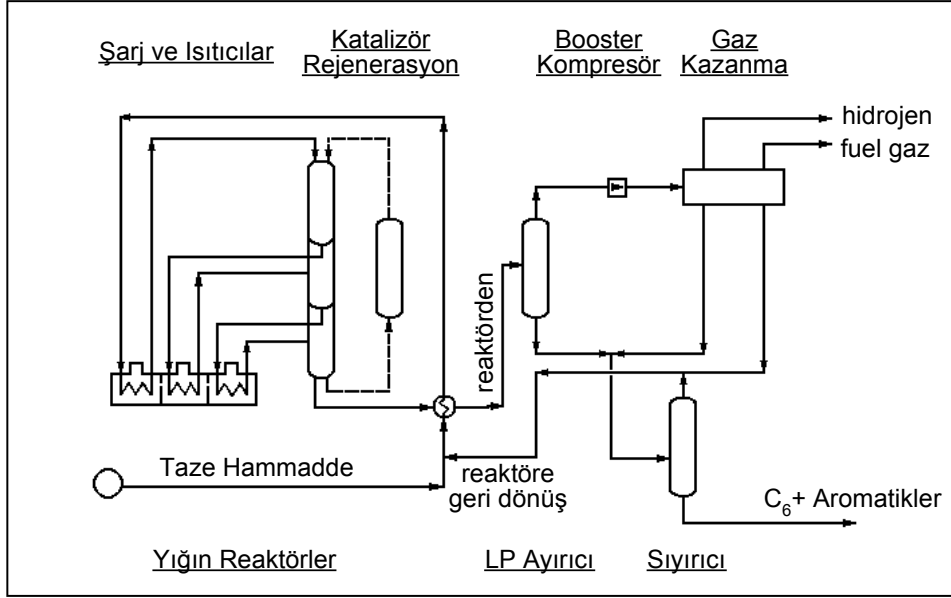
Japonya'da, Mitsui Petrokimya Endüstrisinin 30 000 t/yıl (1970 den bu yana) ve U.S. Steel Corp.'nin 90 000 T/yıl kapasiteli (1982 den bu yana) fabrikaları çalışmaktadır.

### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.124 (Halcon Sd Group, Inc.); Chemical Engineering, April 2, 1978; Hydrocarbon Processing, November 1976, P.145; Chemical Engineering, Dec.29, 1980.

## AROMATİKLER

(CYCLAR PROSESİ, BRITISH PETROLEUM AND UOP INC.)



### 1. UYGULAMA

Propan ve bütanlardan (n-bütan, iso-butan), sürekli katalitik aromatisasyon reaksiyonuyla aromatiklerin üretildiği bir prosesdir. Elde edilen başlıca ürünler benzen, toluen ve ksilenlerdir. Benzen, basit fraksiyonlama işlemi ile saf halde elde edilir; katılma noktası 5.40 °C dir. Proseste ayrıca, yüksek saflıkta hidrojen de üretilir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Cyclar prosesinde, aktif ve seçici bir katalizör kullanılır; sistem, katalitik reform hidrokarbonların, yüksek-oktanlı benzine dönüştürüldüğü UOP sürekli katalizör rejenerasyon teknolojisine göre çalışır. Taze ham madde, geri-dönen reaksiyona girmemiş akımla birleşir, reaktör akımıyla ısı alışverişini yapar ve bir yığın-reaktör sisteminde reaksiyona girer. Geri-kazanma bölümü, reaktör akımını sıvı ürün, reaksiyona girmemiş kısım, hafif yan ürünler (fuel gas) ve yüksek-safılıkta hidroje-

ne ayırır. Hidrojen, hafif yan ürün akımından geleneksel refrijerasyon ve adsorbsiyon yöntemleriyle geri-kazanılır.

UOP sürekli katalizör rejenerasyon teknolojisi, Cyclar katalizörünü reaktör yığını boyunca yavaş yavaş hareket ettirir ve rejeneratöre gönderir. Rejeneratörde katalizör yenilenecek taze haldeki özelliklerini kazanır. Rejeneratöre olmuş katalizör, reaktör yığının tepesine döner ve böylece katalizör devri tamamlanır.

### 3. HAM MADDE VE ÜRÜNLER

| Ham maddeler                 | Ağırlıkça kısım | Ağırlıkça kısım |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| Propan                       | 100             | -               |
| Bütanlar                     | -               | 100             |
| Ürünler                      |                 |                 |
| Benzen                       | 19.3            | 18.0            |
| Toluen                       | 26.6            | 28.9            |
| Etilbenzen ve ksilenler      | 11.1            | 13.4            |
| C <sub>9</sub> + aromatikler | 6.6             | 7.2             |
| Hidrojen                     | 6.0             | 5.5             |
| Fuel gaz                     | 30.4            | 27.0            |

### 4. KURULU İŞLETMELER

Cyclar prosesiyle çalışan 60 fabrika bulunmaktadır, 20 fabrika da dizayn veya kurulma aşamasındadır (1985).

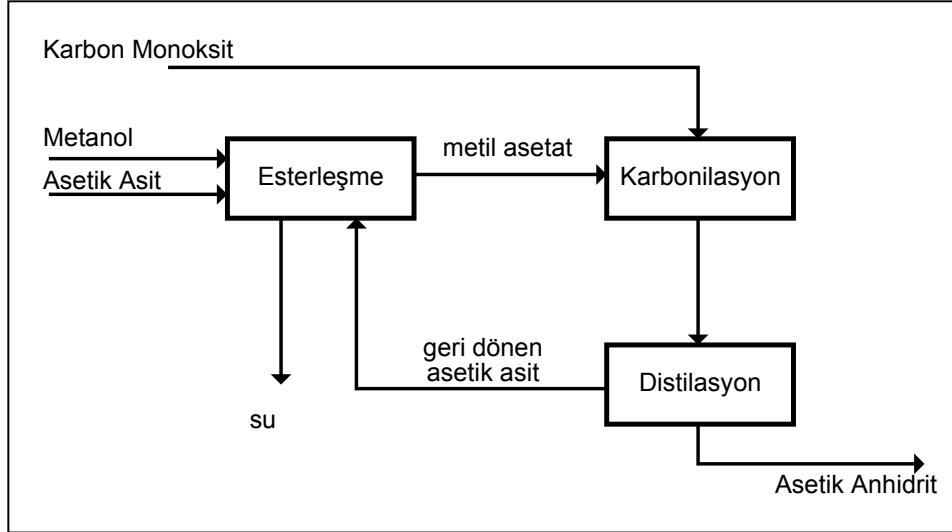
### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.125 (British Petroleum and UOP Inc.), P.177 (Arco Technology, Inc), P.176 (UOP Inc.), P.175 (Arco Technology Inc.); R.F.A., J.A.J ve S.R.M, Cyclar, 1985; AIChE Spring Meeting, Aromatics Technology and Marketing Session, Houston, Texas, March 27, 1985; Hydrocarbon Processing March 1991, p. 121-192 (Mobil Oil Corp., ABB Lummus Crest Inc., UOP).



## ASETİK ANHİDRİT

(HALCON SD GROUP, INC.)

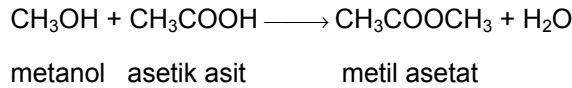


### 1. UYGULAMA

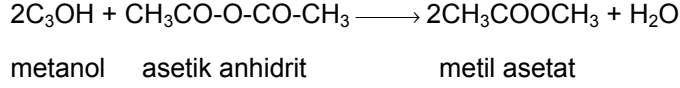
Metanol ve asetik asitten metil asetat, bunun karbon monoksitle karbonilasyonu ile de asetik anhidritin elde edildiği yeni bir prosestir. Üretim maliyeti, ketenlere dayanan eski üretim yöntemlerinden, özellikle yardımcı madde tüketimi yönünden daha ucuzdur.

### 2. PROSESİN TANIMI

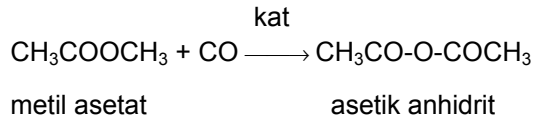
Metil asetatı yüksek verimde üreten reaksiyon ve distilasyon kademelerinden oluşan bir sistem kullanılır. Sistem, selüloz asetat fabrikası gibi geri-dönen asetik asitin bulunduğu bir komplekste kurulursa, fabrikanın asetik asiti ham madde olarak doğrudan alınabilir. Asetik asit ve metanol, ılımlı koşullarda esterleştirilir ve saf metil asetat elde edilir; esterleşme reaksiyonundan çıkan su ortamdan uzaklaştırılır.



Geri-dönen veya yeterli miktarda asetik asit bulunmaması halinde, gerekli metil asetat üretimi için, asetik anhidritle takviye yapılır. Böylece asetik asite bağımlılık azaltılmış olur.



Esterleşmeyle elde edilen metil asetat, karbon monoksitle orta derecelerdeki sıcaklık ve basınçta, homojen ve çok bileşenli bir katalizör sistemi ile yürütülür; verim yüksektir.



Karbonilasyon reaktöründen çıkan akımın basıncı düşürülür ve distilasyon ünitesine gönderilir; elde edilen asetik asit çok saftır.

### 3. VERİM

Metanol ve asetik asitten (veya asetik anhidritten) metil asetat üretiminde verim, teorik değer % 99.9'udur; metanolden asetik anhidrit üretimindeki toplam verim % 95 mol dür.

### 4. KURULU İŞLETMELER

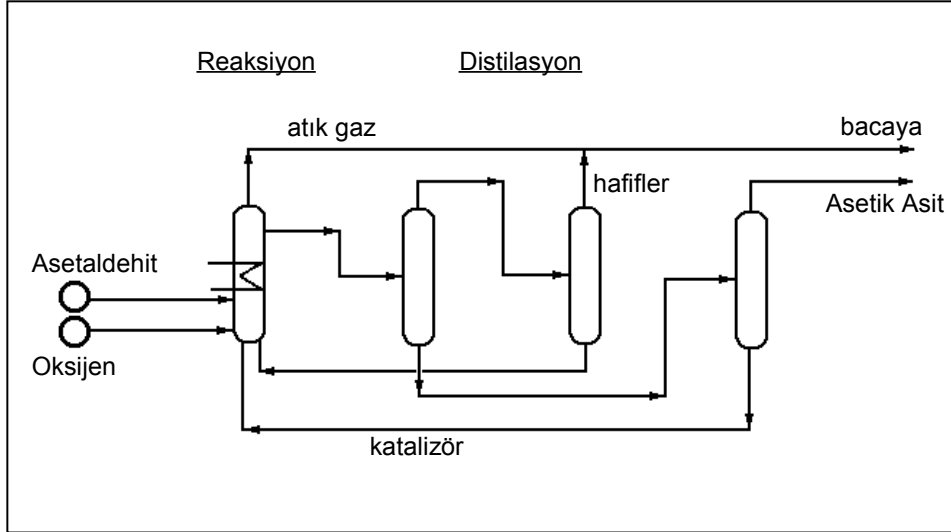
Bu teknolojiyle çalışan 227 000 t/yıl kapasiteli bir fabrika Tennessee'de 1983 te devreye alınmıştır.

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.117 (Halcon Sd Group, Inc.), February 1982, Vol.61, No.2, P.109.

## ASETİK ASİT

(HOECHST A.G.)



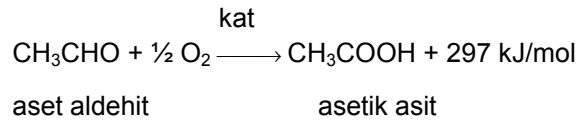
### 1. UYGULAMA

Asetaldehitin oksijen ile oksitlenmesiyle asetik asitin elde edildiği bir prosestir. Prosesin verimi yüksek, su, elektrik gibi yardımcı madde ve yatırımı düşüktür.

Reaksiyonda kullanılan katalizör, herhangi bir işleme gereksinim olmadan ve kayba uğramadan geri döndürülür. Elde edilen ham asetik asit, atmosfer basıncındaki kolonlarda distillenerek saflaştırılır; yan ürün çıkmaz.

### 2. PROSESİN TANIMI

Asetik asit üretiminde ham maddeler asetaldehit ve oksijendir. İşlem bir oksitlenme reaksiyonudur; manganaz asetat içeren bir katalizörle yürütülür.



Reaksiyon normal basınçta ve 600 °C dolayında yapılır. Açığa çıkan reaksiyon ısı bir soğutma sistemiyle uzaklaştırılır.

Reaksiyonda oluşan ham asetik asit, atık(off) gazdan ayrıldıktan sonra, sırayla üç ayrı kolonda distillenir. Birinci kolon, asetik asiti, hafif-kaynayan bileşenlerden ayırır; tepe ürünü, ikinci kolona ortadan verilir; dip ürün üçüncü kolona gönderilir. İkinci kolonun tepesinden alınan hafifler atık gaz akımı yoluyla bacaya verilirken dip akım reaktöre döndürülür. Üçüncü kolona gelen akım, hafif ürünler ve gaz içermeyen ham asetik asittir. Üçüncü kolonun tepesinden saf asetik asit distillenir; buraya taşınan katalizör, herhangi bir kayba uğramadan reaktöre geri-döner.

### 3. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

|   |        |
|---|--------|
| Asetaldehit (%100), kg.                         | 764    |
| Oksijen (%100), m <sup>3</sup>                  | 205    |
| Soğutma suya (30 °C, T = 10 °C), m <sup>3</sup> | 160    |
| Soğutma enerjisi (0 °C, T = 5 °C), kJ           | 12 560 |
| Buhar, kg                                       | 700    |
| Elektrik, kWsa                                  | 6      |
| Azot, m <sup>3</sup>                            | 4      |

### 4. KURULU İŞLETMELER

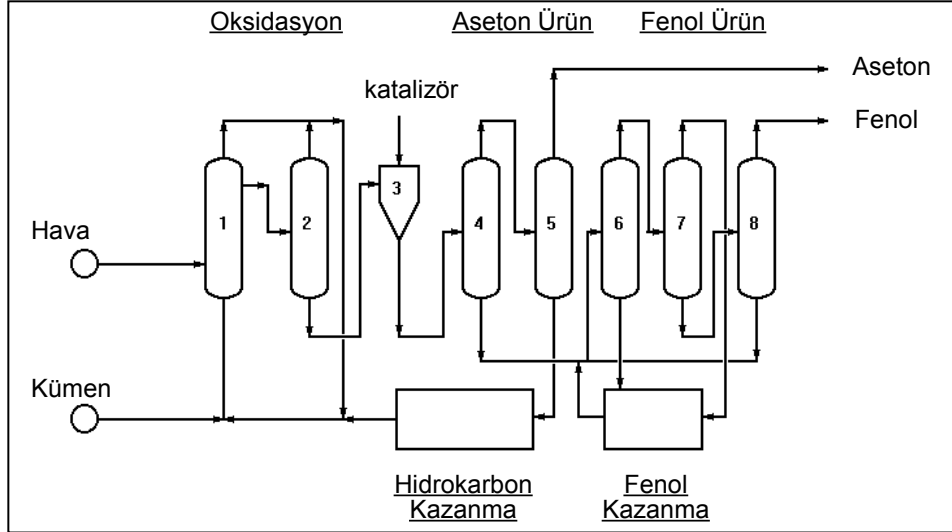
Toplam 240 000 t/yıl kapasiteli fabrikalar bulunmaktadır (1984 sonunda).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.116 (Hoechst A.G..)

## ASETON

(THE M.W. KELLOG CO.)



### 1. UYGULAMA

Kümenin oksidasyonu ile aseton ve fenolün (ikinci ürün) elde edildiği bir prosesdir. Alfametilstiren (AMS) ve asetofenon (AP) yan üründür ve geri-kazanılabilir.

Proses, önce BP Chemicals, Hercules ve Kellogg tarafından denenmiş, dizayn ve çalışma koşulları üzerinde çalışmalar yapılarak geliştirilmiştir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Kümen, (1) ve (2) reaktörlerinde hava ile oksitlenerek kümen hidroperoksitine dönüştürülür. Reaktörden çıkan akım konsantre edilir, bir asit katalizör ile fenol ve asetona parçalanır (3). Parçalama işlemi, emniyet altında ve yüksek seçicilikte olacak şekilde optimize edilmiştir. Katalizör ayrılır, karışım fraksiyonlama işlemine gönderilir. (6), (7) ve (8) kolonlarından çok yüksek saflıkta fenol, (4) ve (5)ten aseton alınır.

Proseste elde edilen aseton ve fenol fevkalade yüksek kalitededir. Kümen tüketimi, 1.33 kg kümen/kg fenolden daha düşüktür. Fraksiyonlama dizisi, AMS yi yan

ürün olarak elde edebilecek veya hidrojenleyerek kümene dönüştürüp tekrar oksidasyon reaktörüne döndürecek şekilde dizayn edilmiştir. AP yan ürün olarak elde edilebilmektedir.

Isı çevrimi, çevre kontrolü ve emniyet sistemleri özenle dizayn edilmiştir. Buhar tüketimi 3.0 kg/kg fenolden küçüktür. Sulu atığın toplam BOD miktarı minimum düzeydedir.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

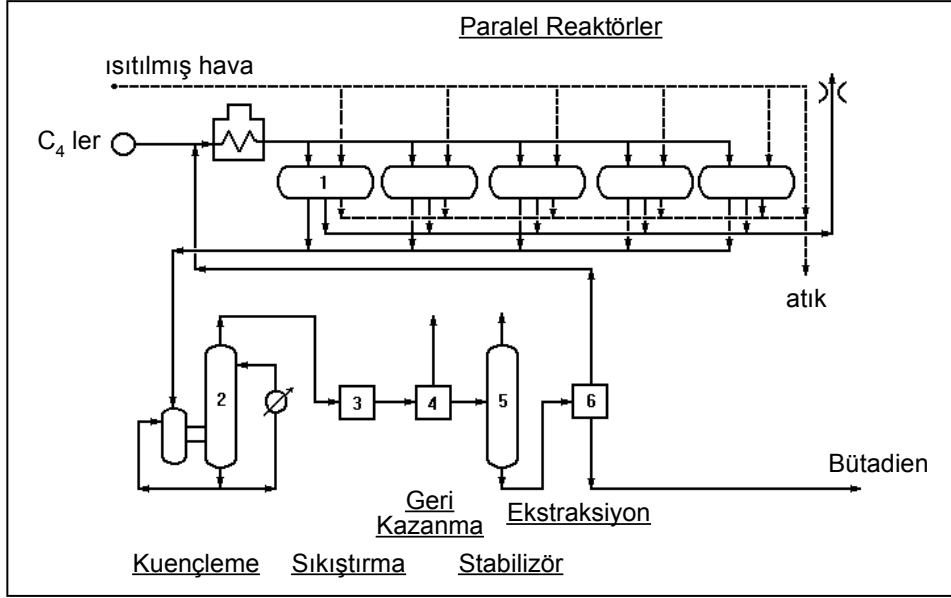
Dünyada kurulu 25 fabrika bulunmakta ve fenol kapasitesinin %50 sini sağlamaktadır. Kapasiteler 50 000 - 270 000 ton/yıl arasında değişir.

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, March 1991, p. 121-192 (The M.W. Kellogg Co.).

## BÜTADIEN

(CATADIEN PROSESİ, ABB LUMMUS CREST, INC.)



### 1. UYGULAMA

Catadien reaksiyonuyla, bütan veya karışık bütan/bütilenden bütadien; izopentan veya karışık isopentan/isoamilenden pentadienin elde edildiği proseslerdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Tek bir bileşen veya bir karışım olan ham madde, sabit-yataklı seçici bir katalitik reaksiyonla diolefinlere dönüştürülür.

Ham madde bir ön-ısıtma işleminden sonra, paralel çalışan sabit yataklı reaktörlerle(1) gönderilir; burada katalizörle temas eder. Sıcak reaktör akımı suyla karıştırılır(2), sıkıştırılır(3), ve soğutulur. Buradan kriyojenik yöntemle geri-kazanılır(4) ve kararlı hale getirilir(5). Ürün, saflığının artırılması için, ekstraksiyon(6) ünitesine gönderilir. Reaksiyona girmemiş parafinler ve mono-olefinler geri-döndürülür.

Reaktörlerin çalışması veya rejenerasyon gereksinimi, bir bilgisayarla kontrol edilir. Katalizörün rejenerasyonu sıcak hava ile ısıtarak yapılır. Catadien katalizörü metal bazlıdır; silindirik pelletler şeklindedir. Çalışma 540-650 °C sıcaklık ve 4-10 mm civa (mutlak) basıncında yapılır; verim % 60 - 65 arasında değişir.

### 3. EKONOMİK DURUM

n-Bütandan, 90 000 T/yıl bütadien elde edildiği durumda,

|   |        |
|---|--------|
| Yatırım, \$/t/yıl                           | 1 160  |
| Yardımcı maddeler, saat bazında             |        |
| Elektrik kWsa                               | 700    |
| Buhar, kg                                   | 5 947  |
| Yakıt, kcal, 10 <sup>6</sup>                | 34 024 |
| Su, soğutma, lt, 10 <sup>3</sup>            | 5 450  |
| Su, kazan besleme, lt                       | 22 331 |
| Katalizör ve kimyasal maddeler, \$/ton ürün |        |
| Bakım, yıl başına % yatırım olarak          |        |

### 4. KURULU İŞLETMELER

25 yıllık bir geçmişi olan Catadien Prosesi ile çalışan 25 işletme bulunmaktadır.

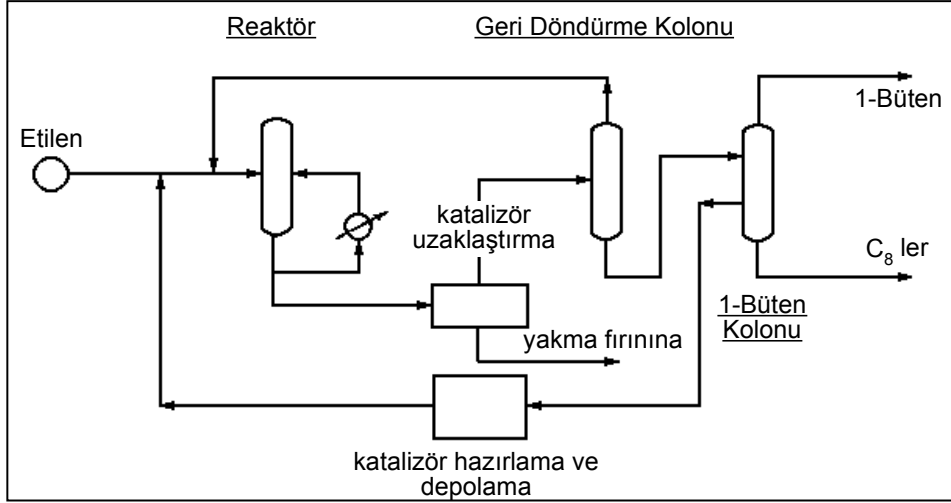
### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p. 121-192 (ABB Lummus Crest, Inc.).



## BÜTEN-1

(ALFABUTOL PROSESİ, INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE)



### 1. UYGULAMA

Etilenden, seçici dimerizasyon reaksiyonuyla büten-1 elde edilir. Katalizör sistemi bir titanyum türevidir ve büten-1 in büten-2 ye izomerizasyonunu önler.

### 2. PROSESİN TANIMI

Proseste, polimerizasyon safliğinde etilen kullanılır. Alfabutol prosesi basittir: (1) çalışma sıcaklığı düşük ( $50-60^{\circ}\text{C}$ ) olduğundan, reaksiyon bölümünde ısıtma ortamına gereksinim olmaz; (2) reaksiyona giren maddeleri sıvı fazda tutabilmek için düşük bir çalışma basıncı yeterlidir; (3) reaksiyon ve proseste çözücü kullanılmaz; (4) özel veya pahalı malzemelere gerek olmaz (konstrüksiyonda sadece karbon çelik kullanılır).

Polimerizasyon-safliktaki etilen (gaz halindedir) bir dağıtıcıdan, sıvı faz koşullarındaki reaktöre beslenir. Reaktör çözeltisi içine, sürekli olarak katalizör verilmektedir; etilen, sıvı fazda dimerizasyon reaksiyonuna girer. Reaksiyon ısı, klasik hava veya su soğutuculu bir pompalama sistemiyle uzaklaştırılır. Ürün, reaktörün altından alınır; sıvı haldedir ve harcanmış katalizörle karışıktır.

Ürün akımındaki harcanmış katalizör, katalizör uzaklaştırma kısmında ayrılır ve atılır (örneğin, yakma fırınına gönderilir); hidrokarbonlar ise fraksiyonlama bölümüne gider. Burada iki kolon vardır. Birincisinde, reaksiyona girmemiş etilen ayrılarak reaktöre döndürülür. İkinci kolonun tepesinden saf büten-1, dibinden oligomerler (C<sub>6</sub> olefin ağırlıklı) alınır.

### 3. EKONOMİK DURUM

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| Ham madde ve ürünler               |        |
| Etilen t/yıl                       | 52 500 |
| Büten-1, t/yıl                     | 50 000 |
| Benzin, t/yıl                      | 2 500  |
| Yatırım (1985 Ocak bazıyla)        |        |
| Tesis giderleri(*), MM US\$        | 3.8    |
| Yardımcı maddeler                  |        |
| Elektrik, kWsa/sa                  | 110    |
| Soğutma suyu, m <sup>3</sup> /sa   | 55.2   |
| MP buhar, t/sa                     | 4.4    |
| Katalizör tüketimi, \$/t ham madde | 4      |

(\*) Tesis giderleri, reaksiyon, katalizör alma, fraksiyonlama, katalizör hazırlama ve depolama kısımlarını içerir; mühendislik ve lisans harcamaları dahil değildir.

### 4. KURULU İŞLETMELER:

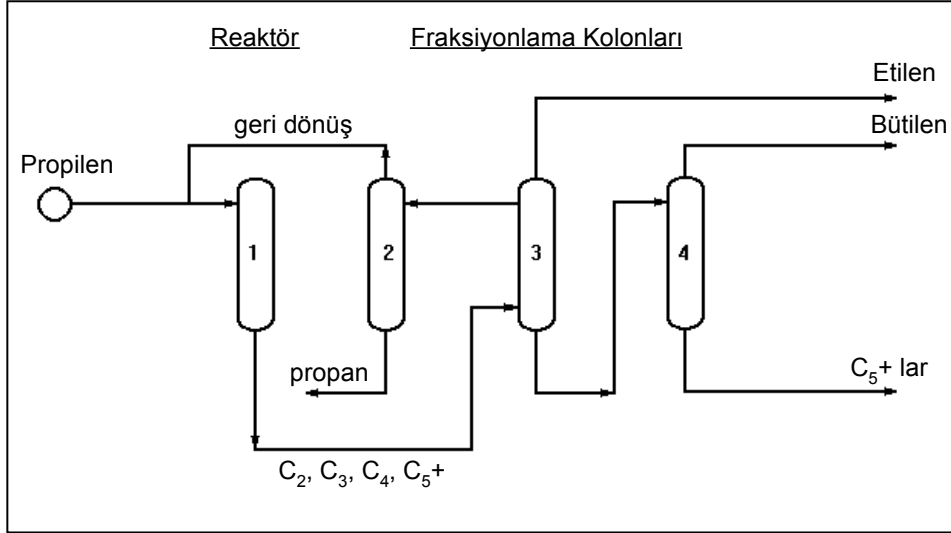
Proseste kullanılan teknoloji, Dimersol prosesine benzer. Dimersol prosesi ile çalışan 20 dolayında fabrika bulunmaktadır.

### 5. REFERANSLAR:

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.126 (Institut Français Du Petrole); G. J. et al, "Enhancing the product slate of the ethylene plant complex" AIChE 1985, Spring National Meeting; Hydrocarbon Processing, March 1991, p. 121-192, (IFP), November 1984, P.118-120.

## BÜTEN - 2

## (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY)

**1. UYGULAMA**

Propilenden, triolefin reaksiyonuyla bütlen-2 ve etilenin üretildiği bir prosesdir. Etilen ve n-bütülenlerden propilen; veya bütülenlerden etilen, propilen ve C<sub>5</sub> – C<sub>7</sub> olefinlerin elde edildiği diğer triolefin prosesleri de vardır.

**2. PROSESİN TANIMI**

Propilen (ve geri-dönen propilen) ısıtılır ve sabit yataklı metates reaktörüne(1) beslenir. Metatez reaktöründe 2 mol propilen, 1 mol etilen ve 1 mol bütlen-2 ye dönüştürülür. Katalizör üzerinde biriken az miktardaki kok, periyodik rejenerasyon işlemiyle temizlenir. Reaktör akımı, fraksiyonlama(3) kolonuna geçer; burada etilen ayrılır, reaksiyona girmemiş propilen geri-döner ve bütülen ürün sonraki fraksiyonlamaya(4) geçer. Geri-dönen propilen, bir önceki fraksiyonlama(2) kolonunda içerdiği propandan ayrılarak reaktöre gider. Bütülen akımından, reaksiyonda oluşan az miktardaki C<sub>5</sub>+ olefinler ayrılır ve kolunun tepesinden bütülen alınır.

### 3. VERİM

Ticari saflıkta (%93) propilenden, %30 etilen, %58 bütülenler (%90 bütlen-2), %9 propan yan ürün (%80 propan) ve %3 C<sub>5</sub> + ağırlar elde edilir. Propilen, pirolizle yapılır veya rafineriden sağlanır; konsantrasyonu geniş bir aralıkta değişebilir. Besleme akımındaki propilen konsantrasyonu arttıkça, verim yükselir.

### 4. EKONOMİK DURUM

U.S. Gulf Coast'un 100 000 ton/yıl (etilen+bütülen) ürünü esas alındığında, aşağıdaki değerler elde edilmiştir (1990 yılı).

|  |         |
|--|---------|
| Yatırım, \$/ton/yıl                    | 127     |
| Ham madde ve yardımcı maddeler         |         |
| Propilen (%93 ağı.)                    | 1.13    |
| Elektrik, kW/sa                        | 0.15    |
| Buhar (50 psig), kcal                  | 480     |
| Fuel gaz, kcal                         | 550     |
| Su, soğutma, kcal                      | 1 090   |
| Azot, m <sup>3</sup> /ton              | 0.1     |
| Katalizör ve kimyasal maddeler, \$/yıl | 210 000 |
| Bakım, % yatırım/yıl                   | 2.5     |

### 5. KURULU İŞLETMELER

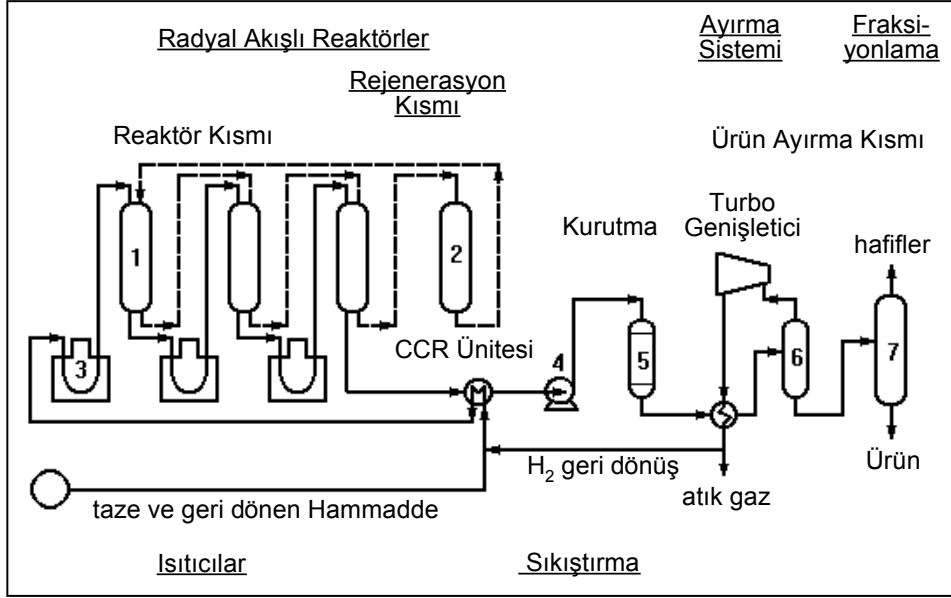
Teksasta Phillips 66 Co.'nun bir fabrikası bulunmaktadır (1990).

### 6. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, (Phillips Petroleum Company).

## BÜTİLEN

### (UOP OLEFLEX PROSESİ, UOP)



### 1. UYGULAMA

İsobütandan, dehidrojensasyon reaksiyonuyla isobütülenin elde edildiği bir proses-tir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Proses, bir reaksiyon bölümü, CCR ünitesi ve ürün-ayırma bölümünden oluşur. Reaktör bölümünde üç radyal-akışlı reaktör(1) bulunur. Bunlar, CCR katalizör rejenerasyon ünitesiyle(2) sürekli katalizör alış-verişi içindedir. Reaksiyon endo-termiktir; optimum dönüşüm ve seçiciliğin sağlanması için, bir şarj ısıtıcı ve arasııtıcılar(3) kullanılır. Reaktörden çıkan akım sıkıştırılır(4), kurutulur(5) ve kriyojenik bir ayırma sistemine(6) gönderilir. %90 (mol) saflıkta hidrojen içeren bir gaz akımı ile ham olefin ürün elde edilir; ham olefin ürün fraksiyonlama kolonu-na(7) gider, hafifler kolonun üstünden ayrılırken, saf isobütülen dipten alınır. Re-

aksiyona girmemiş kısım, hidrojençe-zengin dönüş gazıyla reaktör bölümüne döner.

Prosesin verimi, %89 dolayında isobütilen, %2.5-3.0 hidrojenidir.

### 3. EKONOMİK DURUM, YARDIMCI MADDELER

U.S. Gulf Coast'un 350 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrika için,

|                                     |                   |
|-------------------------------------|-------------------|
| Yatırım bedeli, \$/ton/yıl          | 164               |
| Yardımcı Maddeler (1 ton ürün için) |                   |
| Elektrik, kWsa                      | 13.9              |
| Buhar, 600 psig, lb                 | 1 500             |
| Buhar, 150 psig, lb                 | 100               |
| Buhar, 50 psig, lb                  | 100               |
| Yakıt, Btu                          | $4.2 \times 10^6$ |
| Su, soğutma, gal                    | 9 200             |
| Su, kazan besleme, lb               | 1 000             |

### 4. KURULU İŞLETMELER

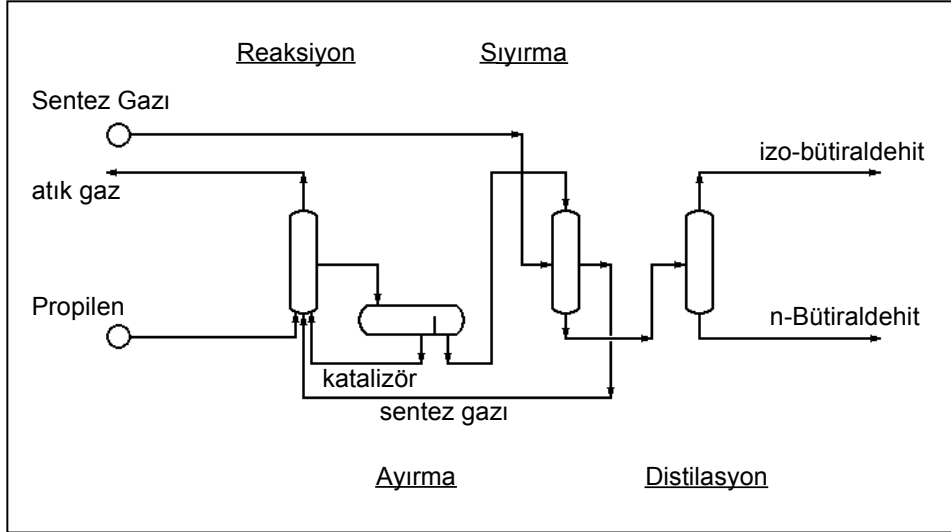
Tayland'da polimerizasyon-safılıkta isobütilen üretilen bir fabrika vardır. Ayrıca dizayn, inşaat ve devreye-alma aşamasında olan propilen ve/veya isobütilen fabrikaları bulunmaktadır (1985).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (UOP); March 1990, P.65-70.

## n - BÜTİRALDEHİT

(OXO PROSESİ, RUHRCHEMIE AG, RHONE-POULENC S.A.)



### 1. UYGULAMA

Propilen ve sentez gazından (karbon monoksit/hidrojen), n-bütiraldehitin elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROPSESİN TANIMI

Propilen, suda çözünebilir rodyum kompleksinin bulunduğu ortamda, karbon monoksit ve hidrojenle reaksiyona sokulur; bütiraldehit ve az miktarda iso-bütiraldehit oluşur. Katalizör, okso-ham üründen ayrılır ve reaktöre döndürülür.

Okso-ürün taze sentez gazıyla sıyırılır ve reaksiyona girmemiş propilen ayrılarak okso reaktörüne döner. Ürün distilasyon kolonuna gelir n- ve iso-bütiraldehit ayrılır.

### 3. VERİM

%100 lük 1 000 kg propilenden 1613 kg n-bütiraldehit ve 85 kg iso-bütiraldehit elde edilir.

#### **4. KURULU İŞLETMELER**

Proses, Ruhrchemie'nin büyük bir fabrikasında uygulanmaktadır (1990).

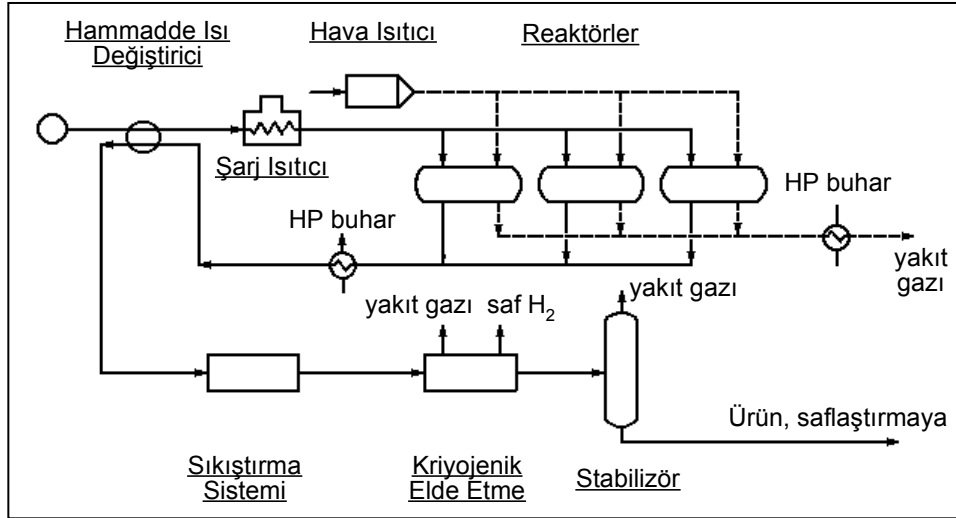
#### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, november 1985, P.153 (Ruhrchemie AG, Rhone-Poulenc S.A.), March 1991, p.121-192 (Hoechst AG ve Rhone Poulenc S.A.).



## C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> MONOOLEFİNLER

(CATOFIN PROSESİ, HOUDRY DIV. OF AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.)



### 1. UYGULAMA

Propan, iso-bütan, n-bütan, iso-pentan ve/veya n-pentandan, C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> monoolefinlerin elde edildiği bir prosesdir. Ürün tek tek veya karışık halde alınabilir, bunlar yakıt ve petrokimyasal bileşiklerin elde edilmesinde kullanılır.

### 2. PROSESİN TANIMI

Proses, adyabatik sabit yataklı katalitik bir işlemdir; tek veya karışık ham maddelerle çalışılabilir.

İso-bütandan iso-bütülenin elde edildiği işlemde, reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılan iso-bütan, katalizör içeren yatay reaktörlere girer. Reaksiyondan sonra çıkan ısı, buhar üretimiyle alınarak akım soğutulur ve sıkıştırılır. Yoğunlaşmayan gazlardaki C<sub>3</sub>+ bileşikler kriyojenik yolla ayrılır. Sıvı akım stabilize edilir ve istenilen ürünün elde edilmesi için fraksiyonla saflaştırılır; veya iso-bütülden MTBE üretilmesi gibi bir durumda, seçici reaksiyon işlemi uygulanır.

Reaksiyonu, boşaltmayı ve rejenerasyon işlemlerini programlayan bir zaman sistemi vardır; sistem valflerin açılıp kapanmasını da kontrol eder.

Catofin katalizörü, krom oksitle kaplanmış silindirik aktif alumina pelletleridir. Reaksiyon sırasında katalizör üzerinde oluşan kok birikintileri yakılarak, katalizör rejenere edilir. Çalışma adyabatik koşullardadır. Endotermik reaksiyon için işlem için gerekli ısı, katalizörün rejenerasyonundaki ısıyla sağlanır. Proses 538-760 °C de, 25-50 mm mutlak civa basıncında ve 7-15 dakikalık işlem periyodunda yapılır.

### 3. VERİM

Bütilenler veya propilen üretiminde, parafinlerden alınan en yüksek verim, dönüşen maddenin ağırlıkça %75-90 ı kadardır. Optimum verim, ham madde değerinin çalışma giderleriyle kıyaslanmasıyla bulunur.

### 4. EKONOMİK DURUM (Ürün saflaştırma kademesi haric)

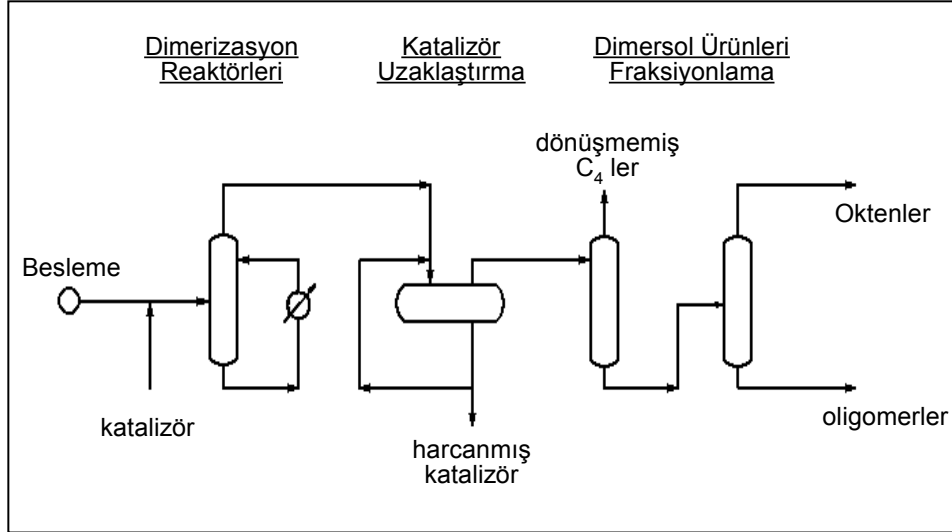
| Olefin                               | Propilen | İso-Bütilen |
|--------------------------------------|----------|-------------|
| Ürün, ton/yıl                        | 250 000  | 250 000     |
| Yan ürün, H <sub>2</sub> , MMscfd    | 10.3     | 8.4         |
| Yatırım, \$MM                        | 58       | 45          |
| Ham madde, lb/lb ürün                | 1.23     | 1.15        |
| Yardımcı Maddeler                    |          |             |
| Elektrik, kWsa/sa                    | 4 150    | 1 750       |
| Buhar, lb/sa                         | 18 500   | 9 000       |
| Yakıt, 10 <sup>6</sup> Btu/sa        | 115      | 121         |
| Su, soğutma, gpm                     | 23 800   | 17 900      |
| Su, kazan besleme, gpm               | 140      | 37          |
| Katalizör ve kimyasal maddeler, \$/t | 11       | 5.0         |
| Bakım, % yatırım/yıl                 | 3        | 3           |

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.149 (Houdry Div. of Air Products and Chemicals, Inc.); Oil and Gas Journal, Dec. 8, 1980.

## C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub> OLEFİNLER

(DIMERSOL X, INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE)



### 1. UYGULAMA

Bütülenlerin dimerizasyonu ile oktenlerin; veya propilen ve bütülenlerin ko-dimerizasyonu ile olefinler karışımının elde edildiği bir prosesdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

#### 2.1. Şarj:

Tipik şarj, bütadien ve isobütenin ekstraksiyonundan sonra buharla- parçalanmış C<sub>4</sub> lerden oluşan rafinat II dir. Diğer şarjlar, katalitik-parçalamadan alınan C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> ler olabilir. Elde edildiği kaynağa bağlı olarak şarjda bazı kirlilikler bulunur; bunlar temizlenmelidir.

#### 2.2. Proses:

Dimerizasyon reaksiyonu, çözünebilen bir katalizör kompleksiyle sıvı fazda ve normal çevre sıcaklığında yapılır. Seri bağlı birkaç reaktör bulunur. Reaksiyon akımından katalizör uzaklaştırıldıktan sonra ürün distilasyonla ayrılır.

### 2.3. Ürünün Kalitesi:

Dimersol prosesiyle elde edilen oktenlerin özelliği, doğrusal yapıda olmalarıdır; %65 n-oktenler+metilheptenler. Bu ürünler çok iyi plastifiyanlardır ve okso sentezlerine uygun kalitededir.

### 3. EKONOMİK DURUM

50 000 ton/yıl C<sub>4</sub> (%75 n-büten içerir) işleyen ve 25 800 ton/okten üreten bir fabrika için, aşağıdaki değerler saptanmıştır (1985).

|   |                       |
|---|-----------------------|
| İnşaat giderleri (mühendislik ve şarj saflaştırma hariç, \$ | 2.8 x 10 <sup>6</sup> |
| Katalizör ve kimyasal maddeler, \$/ton şarj                 | 20                    |
| Yardımcı Maddeler   |                       |
| Elektrik, kWsa/sa   | 110                   |
| Buhar (MP), t/sa  | 1.7                   |
| Soğutma suyu, t/sa  | 170                   |
| Proses suyu, t/sa   | 0.2                   |

### 4. KURULU İŞLETMELER

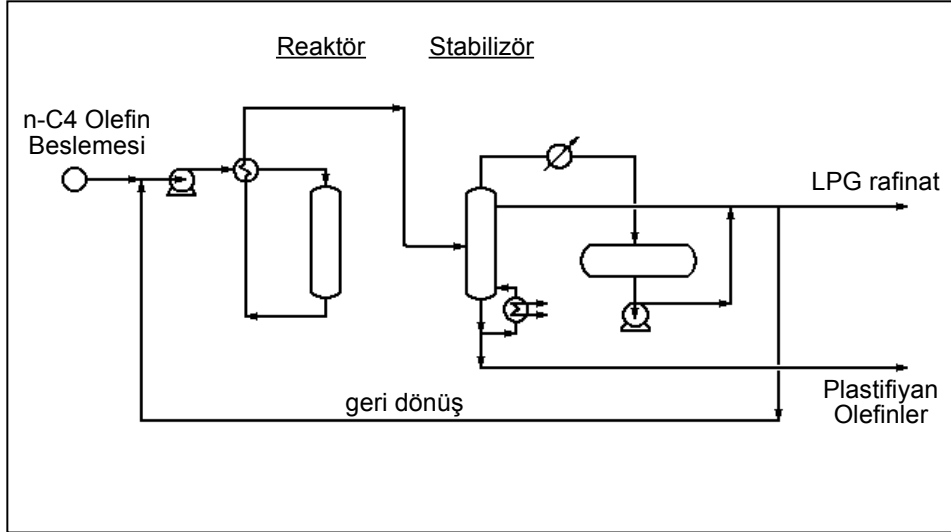
Dimersol prosesiyle çalışan 2, kuruluş aşamasında olan 1 fabrika bulunmaktadır (1985).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.152 (Institut Français Du Petrole).

## C<sub>8</sub> – C<sub>12</sub> OLEFİNLER

(OCTOL PROSESİ, C.W. HUELS AG AND UOP INC.)



### 1. UYGULAMA

n-Bütenlerden, dimerizasyon reaksiyonuyla oktenler (C<sub>8</sub> ler) ve/veya dodesenlerin (C<sub>12</sub>) elde edildiği bir prosestir. C<sub>8</sub> – C<sub>12</sub> ler, plastifiyanlar ve yüzey aktif maddelerde ara bileşiklerdir. Ürünlerde dallanma derecesi düşüktür, yüksek verim alınır.

### 2. PROSESİN TANIMI

Octol Prosesi, Chemische Werke Huels AG ve UOP Inc.'in beraber geliştirdiği bir prosestir. İlk defa 1983 te Batı Almanyada kullanılmıştır. Proseste çok aktif katı bir katalizör kullanılır; özelliği, n-bütenleri oktenlere veya dodesenlere dönüştürmedeki yüksek seçiciliğidir. Bir geçişteki okten verimi yüksektir; dodesen üretilmek istendiğinde koşullar ayarlanır.

Octol prosesiyle elde edilen olefinler plastifiyanlar için nonyl alkoller, yüzey aktif maddeler için fenoller, deterjanlar için tridesilalkollerin elde edilmesinde kullanılır.

### **3. VERİM**

n-Bütenlerden Octol prosesiyle oktenlerin elde edilme verimi %80 in üzerindedir. Her-geçişteki dönüşüm yüksektir; reaksiyona girmeyen bütenler geri-döndürülerek toplam verim %90 a çıkarılır. Elde edilen oktenler, başlıca metil heptenler ve normal oktenlerdir; az miktarda dimetilheksenler ve %1 den az trimetilpententener oluşur. Okten ürününün izo-indeksi 1.1 dir (izo indeks, her molekülde bulunan metil gruplarının ortalama sayısıdır ve doğrusallığı tanımlayan bir değerdir).

### **4. EKONOMİK DURUM**

Octol prosesinde kullanılan yapım malzemesi karbon çeliğidir. Sistem orta-koşullarda çalışır; kimyasal katkı maddelerine ve ürünün işlemlenmesine gerek olmaz. Ham madde olarak pahalı şarjlar (örneğin, 2-etilheksanol için propilen) yerine MTBE rafinat veya izobüteni alınmış akımlar kullanıldığından, elde edilen oktenlerin maliyeti oldukça düşüktür. Reaksiyonda kullanılan katalizörün katı olması kullanım kolaylığı sağlar; katalizöre ayrıca kimyasal madde ilavesi yapılmaz, zehirli veya tehlikeli yan ürünler veya akımlar oluşmaz.

### **5. KURULU İŞLETMELER**

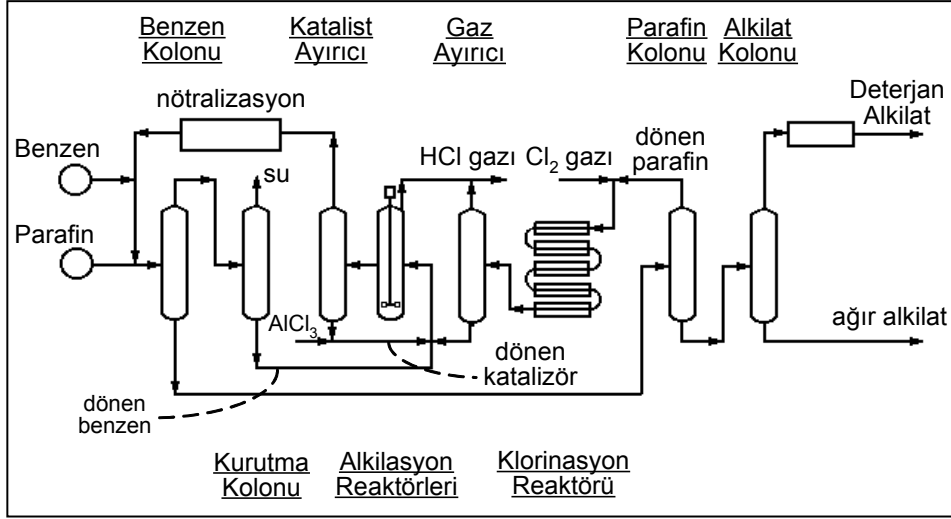
Huels fabrikası çok fazla okten üretimi yapmaktadır. Yan ürün olarak çıkan az miktardaki oligomerler, petrokimyasal amaçlarla kullanılır. Fabrikanın kapasitesi 15000 ton/yıl dır ve 1983 ten beri çalışmaktadır. 45 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrika daha dizayn safhasındadır (1985).

### **6. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, September 1985, P.151 (C.W. Huels AG and UOP Inc.).

## DETERJAN ALKİLAT

(ARCO TECHNOLOGY, INC.)



### 1. UYGULAMA

Normal parafinler ve benzenden, klorinasyon ve alkilasyon reaksiyonlarıyla lineer alkil benzenin (LAB)  retildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Parafin ve saf klor, klorlama ünitesine alınır. Monokloro parafinler verecek Şekilde  zel olarak dizayn edilmiş bir t p reaktörde, parafinin %20 kadarı klorlanır.

Parafin-kloroparafin karışımı, susuz hidrojen klorür gazı ayrıldıktan sonra alkilasyon kısmına geçer. Alkilasyon reaktörüne benzen ve alüminyum klorür katalizör slurisi konulur. Geri-dönen katalizörün aktivitesi, taze alüminyum veya alüminyum klorür ilavesiyle dikkatle kontrol edilir; böylece yüksek saflıkta alkil benzen üretimi sağlanır. Alkilasyondan çıkan susuz hidrojen klorür gazı, klorinasyondan çıkan HCl akımıyla birleşir ve saf klorun rejenerasyonunda kullanılır. Ham alkilatın içerdiği katalizör bulamacı ayrılır, geri-döndürülür. Ham alkilat nötralleştirilir ve fraksiyonlamaya gönderilir.

Ham alkilatta benzen, parafin, deterjan alkilat ve ağır alkilatlar bulunur. Fraksiyonlama işlemi, çıkan kuru benzen ve parafin reaktöre dönecek şekilde yapılır; ikinci kolonun tepesinden deterjan alkilat, dibinden ağır alkilatlar alınır. Elde edilen alkilat ürünü, yüksek kaliteli lineer alkil benzendir (LAB) ve biyolojik olarak parçalanabilen deterjanların üretiminde kullanılır.

### 3. HAM MADDE, YARDIMCI MADDE VE DİĞERLERİ

(1 ton LAB)

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| Ham maddeler                         |     |
| n-Parafinler, kg                     | 763 |
| Benzen, kg                           | 359 |
| Klor, kg                             | 368 |
| Yan ürünler                          |     |
| Ağır alkilatlar, kg                  | 81  |
| HCl gazı, kg                         | 365 |
| Kimyasal maddeler                    |     |
| Aluminyum, toz, kg                   | 1.0 |
| Kostik, yaprak, kg                   | 5   |
| kostik, sıvı (% 50), kg              | 74  |
| Yardımcı maddeler                    |     |
| Buhar, kg                            | 570 |
| Soğutma suyu, m <sup>3</sup>         | 105 |
| Elektrik, kWsa                       | 159 |
| Yakıt (absorblanan), MMkcal          | 1.2 |
| Laboratuvar teknisyeni, kişi/vardiya | 3   |

### 4. KURULU İŞLETMELER

U.S.A.'da iki, Almanya'da 1 ve Japonya'da 1 fabrika çalışmakta olup, toplam kapasiteleri 100 000 t/yıl dır.

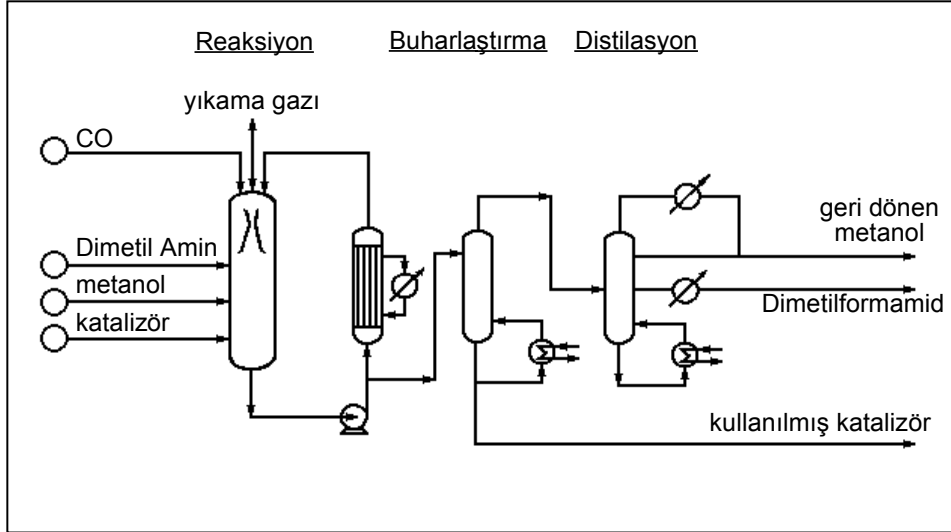
### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.127 (Arco Technology, Inc.).



# DİMETİLFORMAMİD

(UCB S.A.)



## 1. UYGULAMA

Karbon monoksit ve dimetilaminden, doğrudan sentez yoluyla dimetil formamidin üretildiği bir prosestir.

## 2. PROSESİN TANIMI

### 2.1. Reaksiyon:

Karbon monoksit, dimetilamin ve az miktarda metanol orta-basınçta (20 bar) sürekli olarak ilmek (loop) reaktöre alınır; reaksiyon gaz-sıvı fazda olur. İlmek reaktörün dış sıvı sirkülasyon sistemiyle hem dışardan soğutma yapılır, hem de reaktör içindeki özel bir düzenek yoluyla gaz, sıvı içine püskürtülür ve dağıtılır.

Katalizör olarak sodyum metilatın metanolik çözeltisi tercih edilir; iyi bir reaksiyon hızı için sürekli injeksiyon şeklinde kullanılır.

Karbon monoksitin kısmi basıncının kararlı tutulması için, inert gazlardan gelen basınç fazlası atılır.

Reaksiyon çözeltisi sürekli olarak buharlaştırma bölümüne beslenir.

### 2.2. Buharlaşma:

Bu kısımda dimetilformamid, metanol ve az miktardaki reaksiyona girmemiş dimetil-amin, atmosfer basıncında buharlaştırılır. Kullanılmamış katalizör, buharlaştırıcıda çöktürülür ve konsantre edilerek santrifujle ayrılır.

### 2.3. Distilasyon:

Buharlaştırıcıdan gelen buharlar distillenerek kolonun tepesinden metanol, ortasından dimetilformamid alınır. Metanol reaktöre geri-döndürülür.

Kolonun ortasından ayrılan saf dimetilformamid gaz fazındadır. Yüksek kaynama noktalı kalıntılar, ilave bir distilasyon kolonunda bileşenlerine ayrılır.

## 3. HAM MADDE VE YARDIMCI MADDELER

1 ton saf DMF için gerekli ham ve yardımcı maddeler aşağıda verilmiştir.

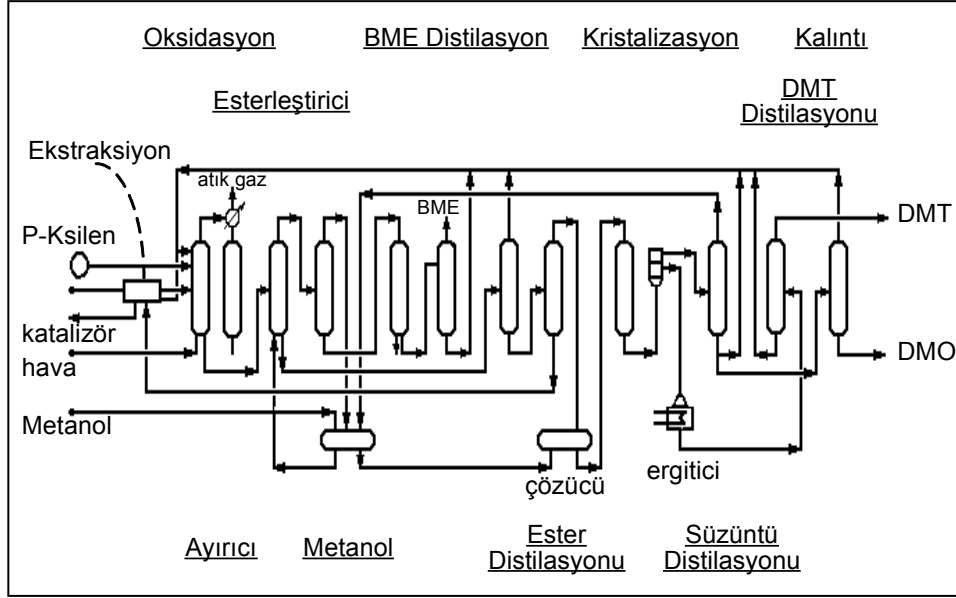
|   |     |
|---|-----|
| Dimetilamin (%100), kg                    | 630 |
| Karbon monoksit (%99.2), kg               | 420 |
| Metanol, kg                               | 7   |
| Katalizör, kg                             | 20  |
| Buhar, LP, t                              | 1.2 |
| Soğutma suyu (40 – 50 °C), m <sup>3</sup> | 75  |
| Elektrik kWsa                             | 52  |

## 4. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.128 (UCB S.A.); U.S. Patent 4098820; Hydrocarbon Processing, June 1976.

## DİMETİLTEREFTALAT

(DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT)



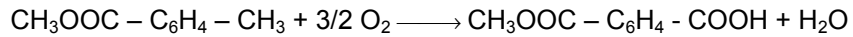
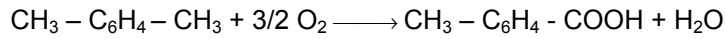
### 1. UYGULAMA

P-Ksilen ve metanolden, oksidasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarıyla fiber-kalitede dimetiltereftalatın (DMT) elde edildiği bir prosestir.

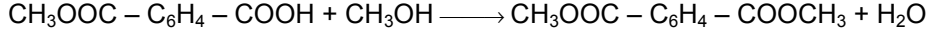
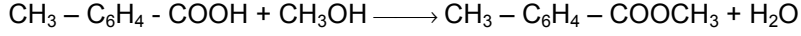
### 2. PROSESİN TANIMI

P-Ksilen ve p-metiltoluat karışımı, ağır metal katalizörler eşliğinde hava ile 140-170 °C ve 4-8 barda oksitlenir; reaksiyonda; p-toluik asit ve monometileter tereftalat elde edilir. Bu asitler, 250-280 °C sıcaklık ve 20-25 barda, metanolla esterleşme reaksiyonuna sokularak p-metil toluat ve DMT ye dönüştürülür. Oksidasyonda çözücüye gereksinin yoktur. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi ilerler.

Oksidasyon:



Esterifikasyon:



Esterifikasyon reaktörünün tepesinden alınan reaksiyona girmemiş metanol distillenir ve prosese döndürülür. Dipten çıkan ham ester distillenir. Kolonun tepesinden çıkan p-metil toluat oksitleyiciye döndürülür; dip akım ikinci bir kolona geçer, ham DMT ve kalıntılar ayrılır. Ham DMT, metanolde kristallendirilerek saflaştırılır. Kristaller santrifüjlenir, distillenerek fiber-kalitede DMT elde edilir; erime noktası 141°C dolayındadır. Ergimiş DMT, ya doğrudan polikondensasyona gönderilir veya fiber fabrikalarına verilmek üzere uygun taşıyıcılara yüklenir.

### 3. YATIRIM, HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

Yatırım bedelleri, Batı Almanya'daki 150 000 ton/yıl (1985) kapasiteli fabrika için (kompresör istasyonu-atık gazlar için-, aktif karbon adsorbsiyon ünitesi, sıcak yağ ısıtma sistemi ve katalizör rejenerasyon ünitesi ile) aşağıda verilmiştir.

|   |                       |
|---|-----------------------|
| Cihaz (FOB Almanya limanı, mühendislik dahil), DM | 139 x 10 <sup>0</sup> |
| İnşaat mühendisliği, DM                           | 13 x 10 <sup>6</sup>  |
| İnşaat, DM  | 22 x 10 <sup>6</sup>  |
| Toplam, DM  | 174 x 10 <sup>6</sup> |
| Ham maddeler (1 kg. ürün için)                    |                       |
| P-Ksilen, kg                                      | 0.61                  |
| Metanol (takviye), kg                             | 0.05                  |
| Yardımcı maddeler (1 kg ürün için)                |                       |
| Buhar, kg   | 0                     |
| Yakıt, MJ   | 4.2                   |
| Elektrik, kWsa                                    | 0.5                   |

### 4. KURULU İŞLETMELER

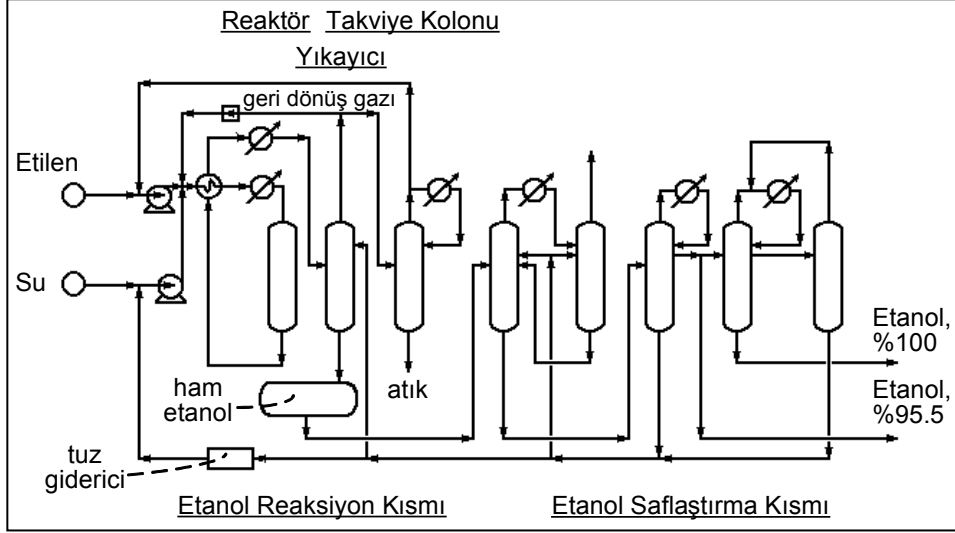
Dynamit Nobel'in 400 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrikası vardır. Dünyada DMT prosesiyle çalışan toplam 2 MM ton/yıl dolayında kapasite bulunmaktadır. (1985)

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.129 (Dynamit Nobel Aktiengesellschaft).

## ETANOL

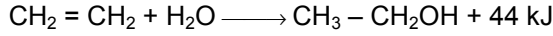
(HÜLS A.G.)

**1. UYGULAMA**

Etilenin demineralize su ile doğrudan hidrasyonu, etanolün elde edildiği bir prosestir; %94.5 lük sızuz etanol üretilir.

**2. PROSESİN TANIMI**

Etilen ve proses suyu, geri-dönen etilenle beraber ısı değıştircilerde ısıtılır; ısı değıştirciler, reaktörü terkeden ve 230-250 °C ye kadar ısınmış ürün içerirler. Ön-ısıtmadan geçen karışım, reaktöre gelir. Burada 70 bar basınç altında, sabit-yataklı bir katalizör ile hidrasyon reaksiyonu olur (katalizörün ömrü 3 yıl kadardır):



Etanolla beraber bulunan gaz, ısı değıştirciden geçtikten sonra soğutulur, yıkayıcıda suyla yıkanır ve kompresörle geri-döndürülür. Kondensat ve yıkayıcı akımı püskürtülerek ayrılan gaz sentez kısmına döndürülürken, seyreltik ham etanol saflaştırma ünitesine gönderilir; burada, suyla ekstraktif distilasyon yapılarak içerdiği safsızlıklardan arındırılır. Saflaştırma kolonundan çıkan etanol, suyla

azeotrop şeklindedir; buradan sırayla iki kolona daha giderek suyundan temizlenir. Suyun fazlası tuz-gidermeden geçirildikten sonra proses suyu olarak kullanılır.

Prosesin avantajlarından birisi, aynı tesiste çok az bir ilave yatırımla isopropil alkol üretilebilmesidir; katalizör değiştirmeye gerek olmaz.

### 3. YARDIMCI MADDELER

(Dehidrasyon dahil, 1 ton etanol için)

|                              |                   |
|------------------------------|-------------------|
| Proses suyu, t               | 0.7               |
| Buhar, 36 bar, t             | 3.5               |
| Aşırı ısıtma enerjisi, kJ    | $2.5 \times 10^3$ |
| Elektrik, kWsa               | 100               |
| Soğutma suyu, m <sup>3</sup> | 25                |
| Verim, %                     | 97                |

### 4. KURULU İŞLETMELER

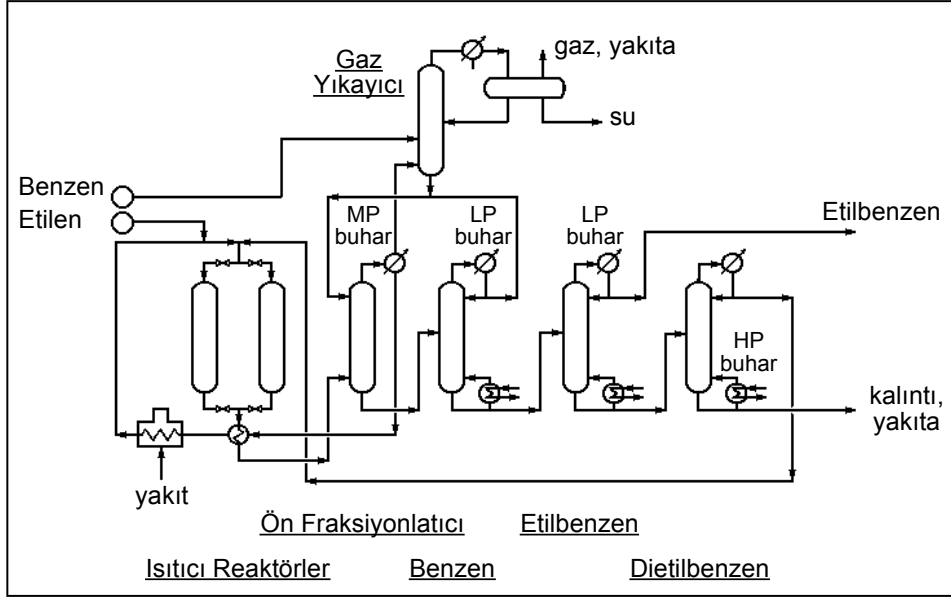
Almanya, İngiltere, Kanada ve Çin'de kurulu 8 fabrika bulunmaktadır; toplam kapasite 800 000 ton/yıldır.

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, September 1985, P.130 (Hüls Aktiengesellschaft), P.131 (Halcon SD Group).

## ETİL BENZEN

(MOBİL/BADGER PROSESİ, THE BADGER COMPANY INC.)



### 1. UYGULAMA

Benzen ve etilenden, alkilasyon reaksiyonuyla etilbenzenin elde edildiği bir prosesdir. Etılbenzen, stiren monomerinin üretilmesinde kullanılır. Benzen+ etilen karışımında, etilenin %10 dolayında olması yeterlidir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Mobil/Badger etılbenzen prosesi iki ana üniteden oluşur; reaksiyon ve distilasyon. Reaksiyon ünitesinde, taze ve geri-dönen benzen, ön-ısıtmadan sonra buharlaştırılır, bir alkilaromatik dönüş akımı ve taze etilenle birleştirilir ve bir reaktöre beslenir. Reaktörde, Mobil'in geliştirdiği sabit-yataklı heterojen bir katalizör sistemi vardır; yüksek sıcaklık ve orta basınçta, gaz fazında benzen etilenle alkillenir. Reaksiyon sisteminde iki reaktör bulunur; bunlardan biri çalışırken, diğeri rejenere edilir. Reaktör akımı gaz, reaksiyona girmemiş benzenin ayrılması için bir ön-

fraksiyonlayıcıdan geçirilir, yoğunlaşan distilat reaktöre döndürülür, yoğunlaşmayan hafif bileşenler fuel gas olarak kullanılmak üzere sistemden çıkarılır.

Distilasyon ünitesinde üç kolon bulunur; benzen, etilbenzen ve dietilbenzen kazanma kolonları. Benzen kazanma kolonundan alınan benzen, reaksiyon ünitesine döndürülür. Etilbenzen kolonunda, yüksek kaynama noktalı bileşenler ayrılır; kolonun tepesinden etilbenzen dibinden ağırlar alınır. Elde edilen etilbenzen, stiren üretimine uygun özelliktedir.

Etilbenzen kolonunun dibinden alınan akım, dietilbenzen kolonunda distillenir. Dietilbenzen ve diğer alkilaromatikler ayrılarak reaksiyon ünitesine gider, dipten alınan az miktardaki kalıntı ise yakıtı karıştırılır.

Prosesin dizaynı, enerjiden azami verim alınacak şekilde yapılmıştır; reaksiyon ısısının hemen hemen tamamı, düşük ve orta basınçlı buhar üretiminde kullanılır. Ayrıca, istendiğinde başka ısıtma ortamları da kullanılabilir; buhar kazanı sıcak yağ, ısıtıcılar gibi. Prosesten, çevreyi kirleten akımlar çıkmaz. Katalizör korozif ve tehlikeli değildir, çevreden etkilenmez ve özel yükleme koşulları gerektirmez. İnşaat malzemesi karbon çeliğidir.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

Mobil/Badger prosesiyle çalışan ve kapasiteleri 20 000-790 000 ton/yıl arasında değişen 9 fabrika bulunmaktadır. Toplam kapasite 2.9 MM ton/yıl etilbenzendir.

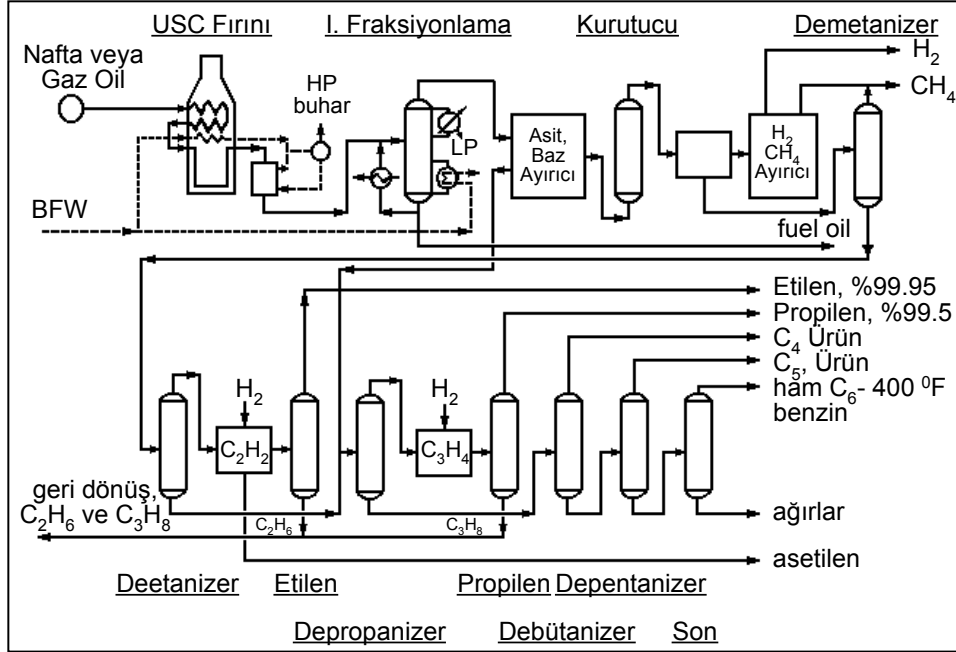
### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.132 (The Badger Company, Inc.), P.133 (Lummus Crest); U.S. Patent No.3848012 (November 12, 1974); Hydrocarbon Processing, March 1991, p. 121-192 (The Badger Co. Inc.).



## ETİLEN

### (USC PROSESİ, STONE & WEBSTER)



### 1. UYGULAMA

Gaz ve sıvı hidrokarbonlardan polimer-safılıkta etilen ve propilen, C<sub>4</sub> karışımı ve aromatikce-zengin bir fraksiyonun elde edildiği bir prosesdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Proses, kabaca üç kısımda incelenebilir; (1) parçalama ve ani soğutma, (2) ön ayırma ve sıkıştırma, (3) ayırma ve soğutma.

#### 2.1. Parçalama ve Ani Soğutma:

Nafta veya gas oil, fırınlarda buharla piroliz edilir. Parçalanan ürün fraksiyon kolonlarına gönderilir; bunlarda çok saf etilen ve propilen elde edilir. (Gaz parçalama akım şeması naftaya göre biraz daha basittir.)

USC (Ultra Selective Conversion) fırın sistemi, piroliz fırınlarından ve bir bilgisayar programıyla (hidrolik, ısı, koklaşma hesaplarının yapıldığı) dizayn edilmiş ısı-değiştircilerden (aniden soğutabilen) oluşur. USC fırını, ham maddeyi, etandan vakum gas oil aralığına kadar optimum seviyede parçalayabilen, seçiciliği çok yüksek bir piroliz sarımı ile tanımlanır. USC fırın sarımı çıkışı hemen, USX çift-borulu ısı-değiştiriciye bağlanmıştır; böylece akımın aniden soğutulması sağlanır.

## **2.2. Ön Ayırma ve Sıkıştırma:**

Sıvı ham maddeler için kullanılan yağlı soğutma kulesinin dip sıcaklığı, fırın akımından fuel oilü ayırırken, geri-kazanılan ısının maksimum olması için yüksek tutulur. Sulu bir soğutma kulesi, parçalanmış gazı uygun bir kompresör emme sıcaklığına düşürerek düşük sıcaklıklardaki enerjiyi bile geri kazandırır. Sıkıştırma sistemindeki asidik gazlar, ya bir kostik sistemiyle veya rejenere edilebilen bir amin sistemiyle uzaklaştırılır.

## **2.3. Ayırma ve Soğutma:**

Metan ayırıcıya beslenen akım, sistemin enerji verimini artırmak için önce, geridönen akımların etrafından geçirilerek soğutulur; sonra çok-kademeli ve yüksek verimli bir refrijerasyon sistemine gönderilir. Bundan sonraki kısım normal fraksiyonlu distilasyon işlemidir. Son yıllarda enerjinin çok pahalı olması nedeniyle, distilasyon kolonunda tepsi sayısının artırılması (geri-akışın azalması) ve ara ısıtıcılar konulması gibi bazı enerji-koruma önlemlerine yönelinmiştir. Alınan önlemler, enerji harcamasını, yetmişli yıllarda kurulan fabrikalara göre %60 (1 pound etilen üretimi için) seviyesinde azaltmıştır. Akımdaki asetilen, çok seçici izotermal/adyabatik reaktör sisteminde hidrojenlendirilerek etilene dönüştürölür; istenildiğinde, S&W ekstraksiyon prosesi ile ayrı bir ürün olarak elde edilebilir.

## **3. KURULU İŞLETMELER**

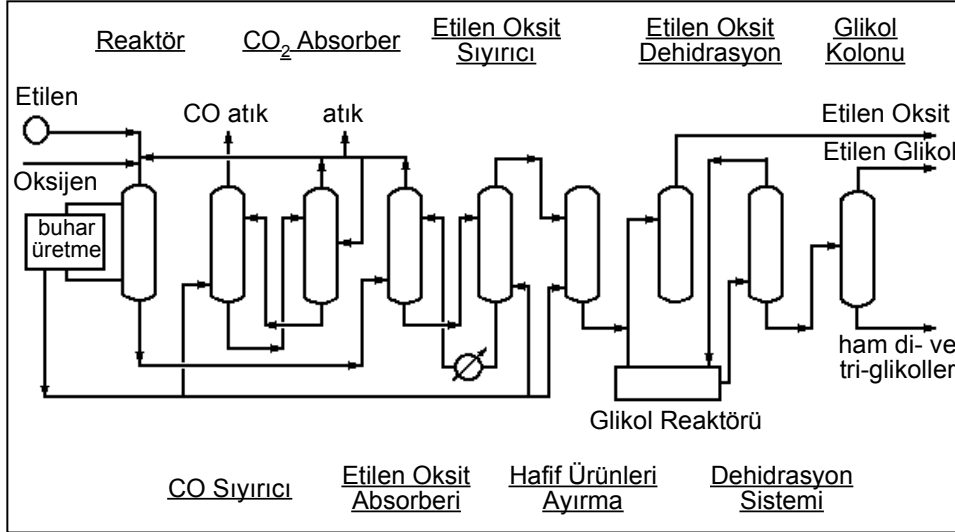
Stone&Webster'in dünyada kurulu 100 kadar fabrikası bulunmaktadır. Bunların dörtte birinden fazlası, USC teknolojisinin kazancından memnundurlar.

## **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.136 (Stone & Webster Engineering Corp.), P.135 (Lummus Crest), P.137 (Linde A.G.), P.134 (The M.W. Kellogg Co.), March 1991, p.121-192 (The M.W. Kellogg Co., Brown & Root Braun).

## ETİLEN OKSİT VE GLİKOL

(SHELL PROSESİ, SHELL DEVELOPMENT CO.)



### 1. UYGULAMA

Etilenin oksijen ile doğrudan oksitlenmesiyle etilen oksitin (EO), bunun da su ile reaksiyonuyla mono-, di- ve tri-etilen glikolün elde edildiği bir prosesdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Etilen ve oksijen, geri-dönen gazla birleştirilerek büyük bir izotermal katalitik tüp-reaktöre verilir. Reaksiyon çok ekzotermiktir; sıcaklık kontrolü, özel dizayn edilmiş bir kazan suyu sistemiyle yapılır. Sistem, reaktör sıcaklığını gerekli sınırlar içinde tutarak çalışmanın kararlı yürümesini sağlar. Özel bileşimli bir gümüş katalizör kullanılarak, reaksiyonlarda EO seçiciliği sağlanır.

Kurulacak her yeni EO fabrikası, fabrika koşullarına göre en düşük ürün maliyetini verecek şekilde bilgisayarla optimize edilir. Shell prosesi 25 yıldan beri uygulanmaktadır. Katalizörün seçiciliğini artırmak amacıyla, yeni katalizörler üzerinde yoğun çalışmalar sürdürülmektedir (1985 yılı bilgileri).

Reaktörden çıkan ve EO ürününü içeren gaz akımı, önce ısı alışverişi ile soğutulur ve sonra EO absorberine gider; burada su içinde absorblanarak diğer gazlardan ayrılır. Absorblanmayan gazlar sıkıştırılır ve geri-döndürülür. Geri-dönen gaz akımından ayrılan bir yan akım, uygun bir çözücüyle yıkanarak fazla CO<sub>2</sub> uzaklaştırılır ve atılır (veya istenirse geri-kazanılır).

Etilen oksit doymuş absorberden sıyrılır ve hafif ürünlerin ayrılması için distillenir; doymamış absorber (su), bir proses suyu kulesinde veya bir ısı değiştiricide soğutularak absorbere geri-döndürülür. Distilene etilen oksit çok yüksek katilite türevlerinin üretimine uygun, yüksek-safılıkta bir üründür.

Glikollerin üretimi istendiğinde, EO doğrudan glikol reaktörüne verilir; burada, fazla sulu ortamda EO su ile birleşerek glikollere dönüşür. Reaktör koşulları kontrol edilerek, üretilen mono-, di-, ve tri-etilen glikol oranları ayarlanabilir.

Glikol ayırma işlemi, istenilen ürün şartnamesine göre dizayn edilir veya tümü fiber-safılıkta olacak şekilde yapılır. EO ve glikol üniteleri, bir miktar düşük basınçlı buharla açığa çıkan akımların hepsi kullanılacak şekilde dizayn edilmiştir.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

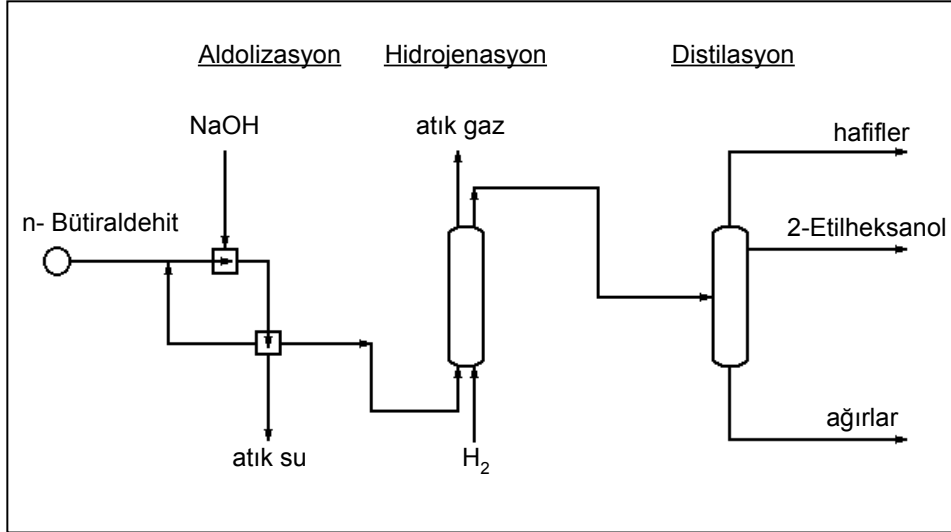
Shell prosesiyle çalışan 45 fabrika bulunmakta, 3 fabrika da tamamlanmak üzere-dir. Son yıllarda yeni güvenlik önlemleri, geliştirilmiş ayırma teknikleri ve çevre koşullarının etkilerini azaltacak proses değişiklikleri üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Daha seçici katalizör sistemleri ve yüksek ısı integrasyonu ile prosesin ekonomik çehresi geliştirilmektedir.(1985 sonu).

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.139 (Shell Development Co. Shell International Research Maatschappij B.V); Miller, S.A., "Ethylene and its Industrial Derivatives", Ernst Benn Ltd., London, 1969, 1, 312 pp.; Hydrocarbon Processing, November 1985, P.138 (Halcon Sd Group, Inc.), September 1953, P.146, March 1976, March 1991, p.121-192 (Scientific Design Co., Inc., Scientific Design Co., Inc.); Encyclopedia of Chemical Processing and Design.

## 2-ETİLHEKSANOL

(RUHRCHEMIE AG)



### 1. UYGULAMA

n-Bütiraldehitten aldolizasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarıyla 2-etil heksanolün üretildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

n-Bütiradehit, sulu sodyum hidroksitli (kostik soda) ortamda aldolizasyon reaksiyonuna sokulur. Reaksiyon karışımındaki sulu faz ayrılır ve bir kısmı aldolizasyon bölümüne geri-döndürülür. 2- Etilhekzenal, bulunduğu organik faz hidrojenlendirilerek 2- etilheksanole dönüştürülür. Hidrojenasyondan çıkan akım fraksiyonlu distilasyona girer; hafif ürünler kolonun tepesinden ağırklar dipten ve saf 2-etilheksanol aradan çekilir.

### 3. VERİM

1 000 kg 2-etilheksanol üretimi için 1 165 kg n-bütiraldehit (%100 lük) tüketilir.

#### **4. KURULU İŞLETMELER**

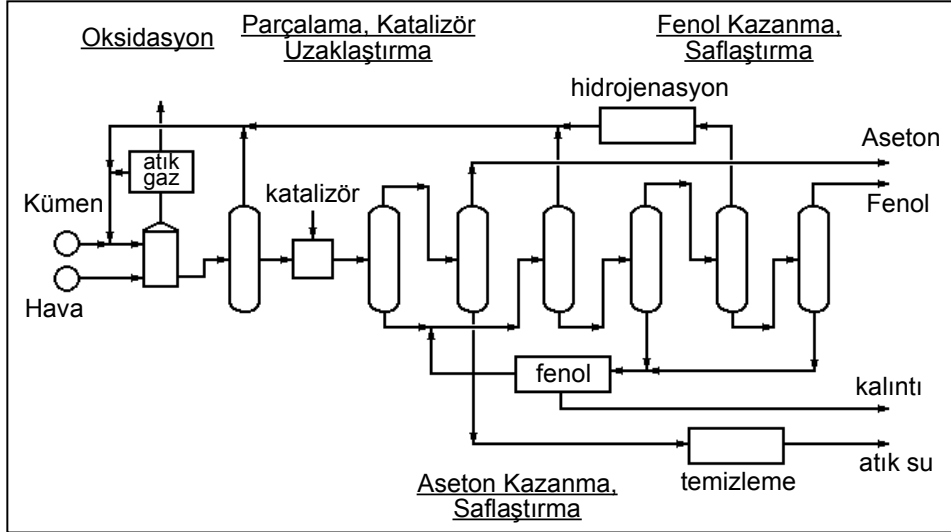
Proses, Ruhrchemie'nin büyük kapasiteli bir fabrikasında uygulanmaktadır (1985).

#### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.140 (Ruhrchemie AG); Hoechst-Uhde Corp., N.J. 07632, USA; Uhde GmbH, West Germany.

## FENOL

### (ALLIED/LUMMUS CREST)



### 1. UYGULAMA

Kümeden, oto-katalitik oksidasyon (hava ile) reaksiyonuyla fenolün elde edildiği bir prostedir. Elde edilen ikinci ürün aseton, yan ürünler alfametilstiren (AMS) ve asetofenondur (AP). Proseste çıkan kalıntı azdır.

### 2. PROSESİN TANIMI

Kümen ve hava oksidasyon reaktörüne alınır; düşük sıcaklık ve basınçta, oto-katalitik reaksiyonla kümen hidropeoksit (CHP) oluşur. Reaktör akımı dipten konsantratore gelir; burada konsantrasyonu artırılır ve sonra bir asit katalizörle fenol ve asetona parçalanır. Elde edilen yan ürünlerin ağırlığı, katalizör sisteminin seçimine ve reaksiyon koşullarının kontrolüne bağlıdır. Basit bir katalizör temizleme işleminden sonra karışık ürün akımı, bir dizi distilasyon işlemine girer.

Distilasyonda, istenirse AMS elde edilir veya bir hidrojenasyon işleminden geçirildikten sonra kümene çevrilerek tekrar sisteme döndürülür. Proseste fenolün saflı-

đı istenilen seviyeye ayarlanabilir. En yüksek-safılıktaki fenolde, toplam safsızlıklar 20 ppm dolayındadır.

Allied/Lummus Crest teknolojisi yan ürün oluşumunu en aza indirirken, bunların ekonomik durumlarına göre bazı tercihler yapılmasına olanak ta vermektedir. Bu olanaklar: (1) geri-dönüş istendiğinde, AMS hidrojenasyon ünitesi, (2) pazarlama istendiğinde, AMS saflaştırma ünitesi, (3) kalıntının parçalanması için kreaking ünitesi.

Prosesin verimi çok yüksektir. AMS hidrojenasyon ve kalıntı kreaking üniteleriyle beraber, 1 ton fenol üretimi için tüketilen kumen 1.31 tondur. 1 ton fenol başına 0.61 ton aseton üretimi de yüksek bir verimdir. Gerçek çalışma

koşulları üreticinin seçtiği yan ürüne ve yardımcı maddelere göre değişir.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

Dünyada bu prosesle çalışan yedi fabrika bulunmaktadır (1985).

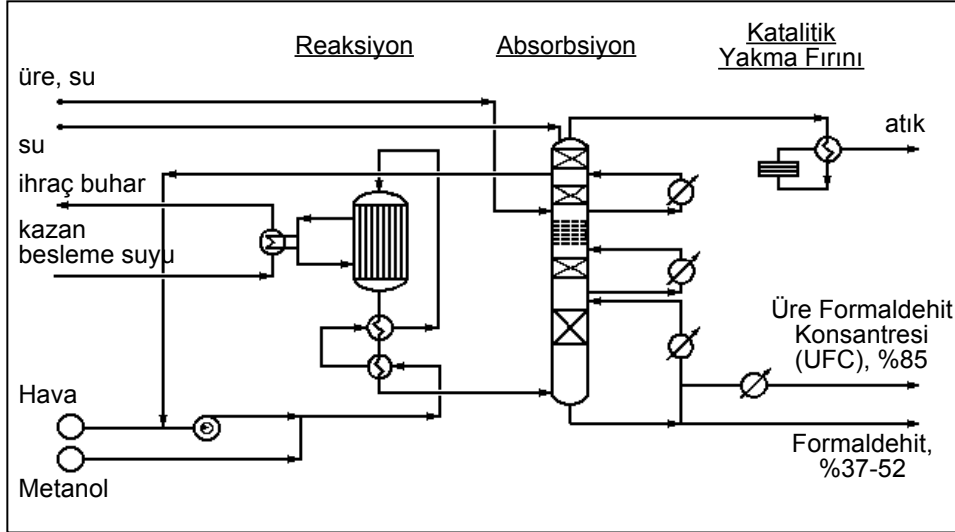
### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.155 (Allied/Lummus Crest), March 1991, p.121-192 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.).



## FORMALDEHİT

(D.B. WESTERN, INC.)



### 1. UYGULAMA

Metanolden, oksidasyon reaksiyonuyla formaldehit ve üre/formaldehit konsantresinin elde edildiği sürekli bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Gazlaştırılan metanol, hava ve dönüş gazı ile karıştırılarak, sabit-yataklı bir reaktörde bir demir-molibden oksit katalizör üzerinden reaksiyona sokulur. Katalizör, çevresi kaynar Dowtherm A yağı ile sarılmış, çok sayıda tüpler içinde bulunur. Dowtherm sistemi prosesi çalıştırır ve ısı transferini yönetir; ayrıca yakıtlı ısıtıcılara veya çürük buhara gerek olmaz. Metanolün dönüşümü %90 ın üstünde, formaldehit seçiciliği %94 tür. Reaksiyona giren gazlar, ısıyı, ısı değiştiricide reaktant gazlara aktarılarak bir ön-soğutma işleminden geçirilir. Sonra, valf tepsiler ve dolu maddelerinin bulunduğu bir absorberde su ile veya üre su ile sıfır derece dolayına soğutularak formaldehit veya üre/formaldehit konsantresi elde edilir.

Özel bir çıkış-gazı absorberi, tepesinden kaçabilecek metanol ve dimetileleri tutar, formaldehiti 10 ppm in altında düşürür. Absorber tepe akımı, dışarı atılmadan önce katalitik bir konverterden geçirilerek atılan gazdaki formaldehiti 1 ppm den daha aza indirilir; bu değer atık gazın yakıt özelliğine uygundur. Proses malzemesi paslanmaz çeliktir.

### 3. HAM MADDELER, YARDIMCI MADDELER VE ÜRÜNLER

Ham Maddeler ve Yardımcı Maddeler (%37 lik 1 m<sup>3</sup> formaldehit için)

|  |         |
|--|---------|
| Metanol, kg                            | 420     |
| Elektrik gücü, kWsa                    |         |
| taze katalizörle                       | 50      |
| eski katalizörle                       | 80      |
| Buhar (dışardan), kg                   | 608     |
| Katalizör yaşam süresi, yıl            | 1.5-2.5 |
| Ürünler                                |         |
| Sulu formaldehit (ağırlıkça)           |         |
| Formaldehit, %                         | 37-53   |
| Metanol, %                             | 0.5     |
| Formik asit, %                         | 0.0035  |
| Üre/formaldehit Konsantresi (UFC; ağ.) |         |
| UFC, %                                 | 71-87   |
| Formaldehit, %                         | 50-61.4 |
| Üre, %                                 | 21-25.6 |
| Metanol, %                             | 0.3     |

### 4. KURULU İŞLETMELER

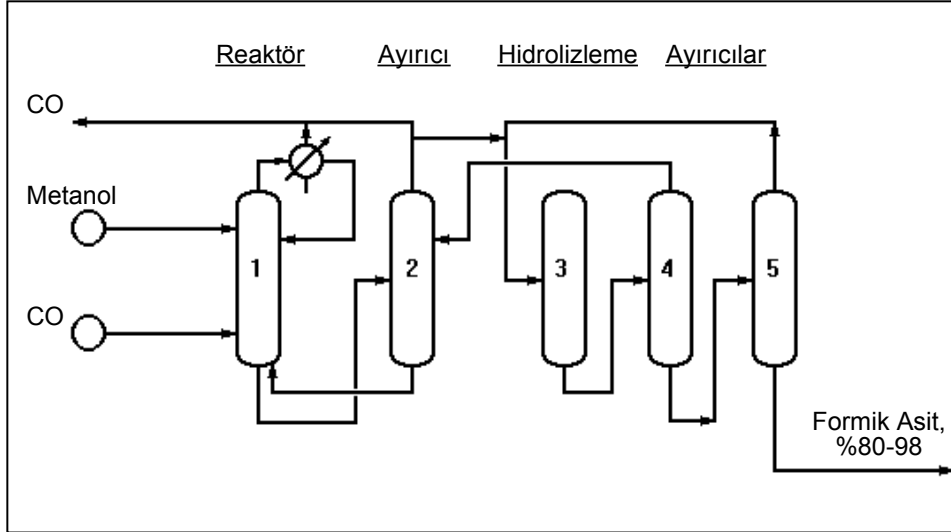
Çalışan ve kurulmakta olan altı fabrika vardır. Dizayn kapasiteleri 5 000 - 270000 ton/yıl %37 lik formaldehit arasındadır.

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.141 (D.B. Western, Inc.).

## FORMİK ASİT

(BETHLEHEM STEEL CORP.)

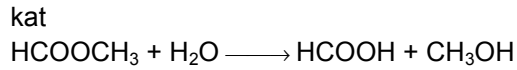
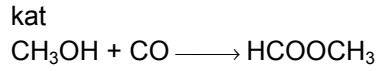


### 1. UYGULAMA

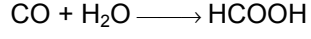
Ham karbon monoksit gazı ve sudan, yüksek saflıkta formik asitin üretildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Seyreltik ham veya saf karbon monoksit gazı reaktörde(1) metanol ile reaksiyona girerek metilformat oluşturur. CO baca gazı, ayırıcıda(2) ayrılır, metilformat hidrolizlenmeye(3) gider. Hidroliz akımı ayırıcılarda(4,5) saf formik asit ve metanole ayrılır; metanol prosesin ilk kademesine döndürülür, formik asit (%80-98 lik) elde edilir.



Net reaksiyon:



CO gazının verimi, gazın kalitesine bağlıdır; %95 veya daha yüksek olabilir.

### 3. EKONOMİK DURUM

Yardımcı Madde Tüketimi (100 lb ürün için)

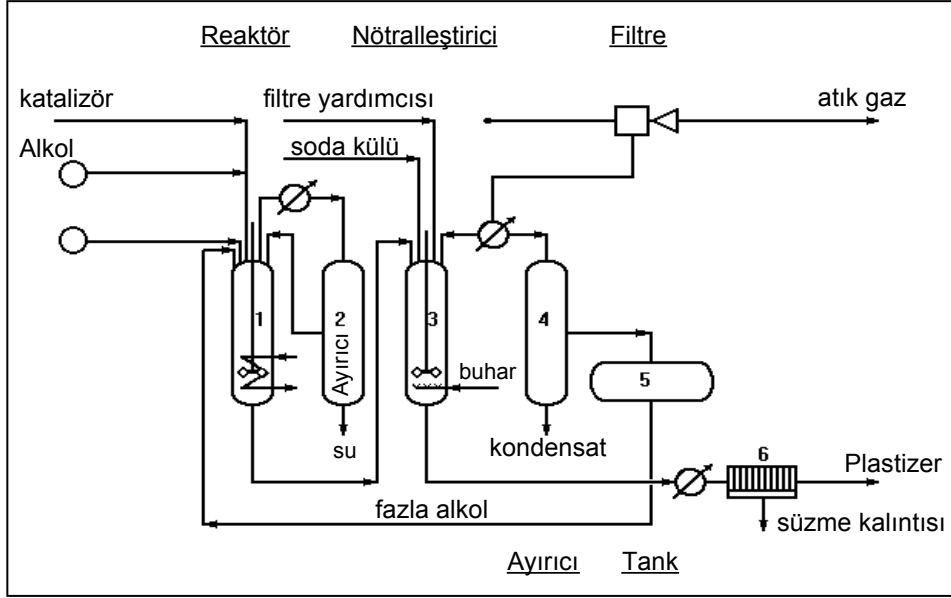
|                  |       |
|------------------|-------|
| Buhar, lb        | 500   |
| Su, soğutma, gal | 3 500 |
| Elektrik, kWsa,  | 8     |

### 4. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (Berthlehem Steel Corp., Acid-Amin Technologies Inc.).

## FTALAT PLASTİFİYANLAR

(DAVY McKEE AG/WACKER CHEMIE GmbH)



### 1. UYGULAMA

Dioktil alkol (veya diğerleri) ve ftalik anhidritten amfoterik bir katalizör üzerinden esterleşme reaksiyonuyla dioktil ftalat ve diğer plastifiyanların elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Alkol ve sıvı ftalik anhidrit(PA) esterleşme reaktörüne(1) alınır. Sonra, sistemden geri-dönen fazla alkol ile katalizör ilave edilerek karışım reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan su ve alkol yoğunlaştırılır ve ayrılır(2); alkol esterleşme reaktörüne döndürülür, su atılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyona girmemiş eser miktardaki monoester soda külüyle nötrleştirilir(3) ve fazla alkolün uzaklaştırılması için buharla sıyırılır. Tepeden alınan gaz karışım yoğunlaştırılır; alkolik faz sudan ayrılır(4) ve fazla alkol tankında(5) toplanır. Kondensat, çevre sorunları yaratmaması için işlemlendirilir. (3) ün

dibinden alınan ester, azotla kurutulur, filtre yardımcı maddesi ilave edilir, soğutulur ve süzülür(6). Saf ürün depolamaya gönderilir.

### 3. VERİM

Dioktil ftalatın tipik ve şartname değerleri aşağıda verilmiştir.

|                  |         |
|------------------|---------|
| Safılık, %, min  | 99.7    |
| Renk, APHA       | 15      |
| Asit sayısı      | 03-0.04 |
| Hidroksil sayısı | 0.6     |

### 4. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

(1 000 kg dioktil ftalat için gerekli tüketimler)

|  |     |
|--|-----|
| Ftalik anhidrit, kg                      | 382 |
| 2-Etilheksanol, kg                       | 672 |
| Katalizör, kg                            | 1   |
| Su, soğutma ( t = 10 °C), m <sup>3</sup> | 60  |
| Elektrik enerjisi, kWsa                  | 20  |

### 5. EKONOMİK DURUM

Prosesin yatırımı ve ürün maliyeti düşüktür. Çalışma basittir ve diğer plastifiyanların üretimine kolayca dönüştürülebilir. Kapalı buhar sistemi kullanıldığından, çevre kirlenmesi sorunları en düşük düzeye indirgenmiştir.

### 6. KURULU İŞLETMELER

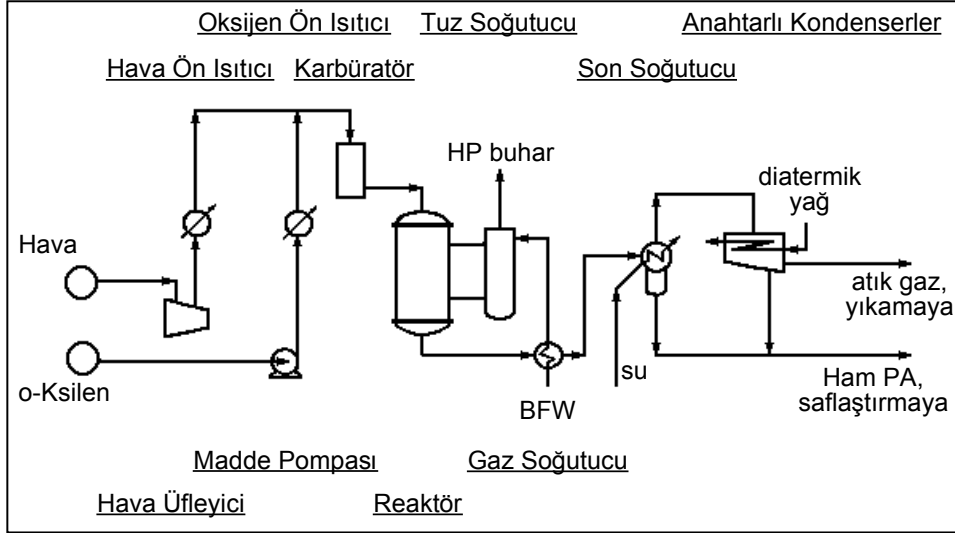
Finlandiya'da 10 000 ton/yıl, Yugoslavya'da 20 000 ton/yıl ve 14 000 ton/yıl, Portekiz'de 20 000 ton/yıl kapasiteli fabrikalar bulunmaktadır (1990).

### 7. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (Davy Mckee AG/Wacker Chemie GmbH).

FTALİK ANHİDRİT

(LAR PROSESİ, ALUSUISSE ITALIA S.p.A.)



## 1. UYGULAMA

o-Ksilen, oksidasyon reaksiyonuyla ftalik anhidritin elde edildiği bir prosestir. Oksidasyon, düşük hava/hidrokarbon oranında yapılır; bu nedenle procese "Düşük Hava Oranlı Proses (Low Air Ratio = LAR)" denir.

## 2. PROSESİN TANIMI

Oksidasyonda kullanılacak hava sıkıştırılır ve ön ısıtma işleminden sonra, özel bir karbüratörde o-ksilen ile karıştırılarak reaktöre gönderilir. Reaksiyonda açığa çıkan ısı, ergimiş tuz sirkülasyonu yoluyla alınır. Reaktörden çıkan gaz akımı, bir gaz-soğutucusunda soğutulur ve son-soğutucuya geçer; burada ftalik anhidritin (PA) %45 ten fazlası sıvı halde ayrılır.

Atık-gazlar makaslı-yoğunlaştırıcılardan geçerken, kalan ham PA yı katı halde bırakırlar. Yoğunlaştırıcıdan çıkan gazlar sıyırıcıya girer; burada yan ürün olan maleik anhidrit ayrılır.

Ham PA saflaştırma ünitesine verilir. LAR teknolojisinin avantajları: (1) katalizör verimi %40 daha yüksektir, (2) hava/o-ksilen oranının, 20/1 den 9.5/1 e indirilme-

siyle, havadaki o-ksilen miktarı  $65 \text{ g/m}^3$  ten  $134 \text{ g/m}^3$  e yükselmiştir, (3) oksidasyon reaktörü ve makaslı-yoğunlaştırıcılar gibi kritik cihazların boyutları küçük olduğundan, yatırım maliyeti düşüktür, (4) hava üfleyiciyi çalıştırmak için gerekli gücün düşük olması, yüksek basınçlı ve yüksek kaliteli buhar elde edilebilmesi, %60 dolayında enerji tasarrufu sağlar, (5) fabrika, dışardan yakıt ve enerji almaksızın, kendi ürettiği enerjiyle çalışabilecek bir denge içindedir.

### 3. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

(1 000 kg saf PA üretimi için)

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| o-Ksilen (%100), kg     | 925   |
| Orta-basınçlı buhar, kg | 4 900 |
| Elektrik ve yakıt       | sıfır |

### 4. KURULU İŞLETMELER

İtalya'da 1986 yılı sonunda devreye alınacak bir fabrika kurulmaktadır (1985).

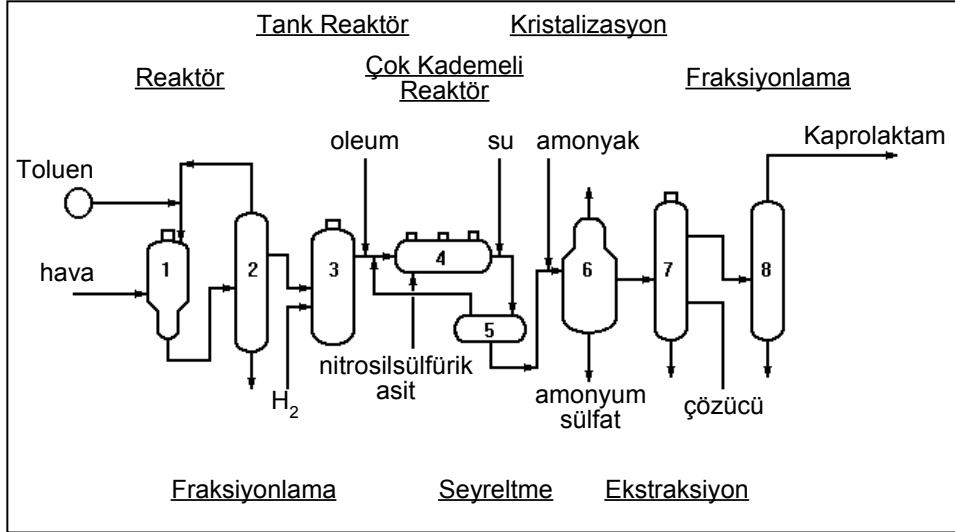
### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.156 (Alusuisse Italia S.p.A), P.157 (Von Heyden), November 1984; Chemical Engineering, January 1979, P.62-63; Advances in Petrochemical Engineering, 1. Chem. E. Symposium No.50, 1976.



## KAPROLAKTAM

(SNIA BPD S.p.A.)



### 1. UYGULAMA

Nitrasyon-safliktaki toluenden, oksidasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarıyla kaprolaktamın elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Toluen ve hava reaktöre(1) beslenir;  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $10\text{ atm}$  de oksitlenerek benzoik asite dönüşür. Reaksiyon ürünü, toluende %30 benzoik asit ve az miktarda yan ürünlerdir. Karışım fraksiyonlama kolonuna(2) gelir; burada, reaksiyona girmemiş toluen geri-döndürülür, saf benzoik asit ve ağır ürünler ayrılır.

Benzoik asit, bir dizi karıştırmalı tank reaktörlere(3) beslenir; palladyum katalizörle  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve  $16\text{ atmosfer}$  basınç altında hidrojenlendirilir. Tek bir geçişte dönüşüm tamdır. Oluşan sikloheksan-karboksilik asit oleumla karıştırılır ve çok-kademeli bir reaktöre(4) gönderilir; burada nitrosilsülfürik asitle reaksiyona girerek kaprolaktama dönüşür. Bu asit, geleneksel amonyaklı oksidasyon fabrikasından elde edilir; çıkan azot oksitler oleum içinde absorblanır.

Reaktör akımı suyla seyreltilir(5); dönüşmemiş sikloheksankarboksilik asit prose-se döndürülür, laktam çözeltisi kristalizasyon ünitesine(6) verilerek amonyakla nötralleştirilir. Kristalizatörün dibinde amonyum sülfat kristalleri ayrılırken, üsteki kaprolaktam organik fazı alınır, iki-çözücülü (toluen ve su) bir ekstraksiyondan(7) ve sürekli bir fraksiyonlamadan(8) geçilir.

### 3. EKONOMİK DURUM

Batı Avrupada 90 000 ton/yıl kapasite için (1990)

|   |       |
|---|-------|
| Yatırım, \$/ton/yıl   | 2 800 |
| Tipik ham maddeler ve Yardımcı Maddeler (1 kg kaprolaktam için) |       |
| Toluen, kg  | 1.08  |
| Amonyak, kg   | 1.14  |
| Kükürt, kg  | 0.9   |
| Hidrojen, m <sup>3</sup>  | 0.8   |
| Amonyum sülfat, kg  | 3.5   |
| Elektrik, kWsa  | 0.8   |
| Buhar, kg   | 11    |
| Fuel gas, m <sup>3</sup>  | 0.25  |
| Su, soğutma, m <sup>3</sup>                                     | 0.6   |
| Su, donmuş, m <sup>3</sup>                                      | 0.13  |

### 4. KURULU İŞLETMELER

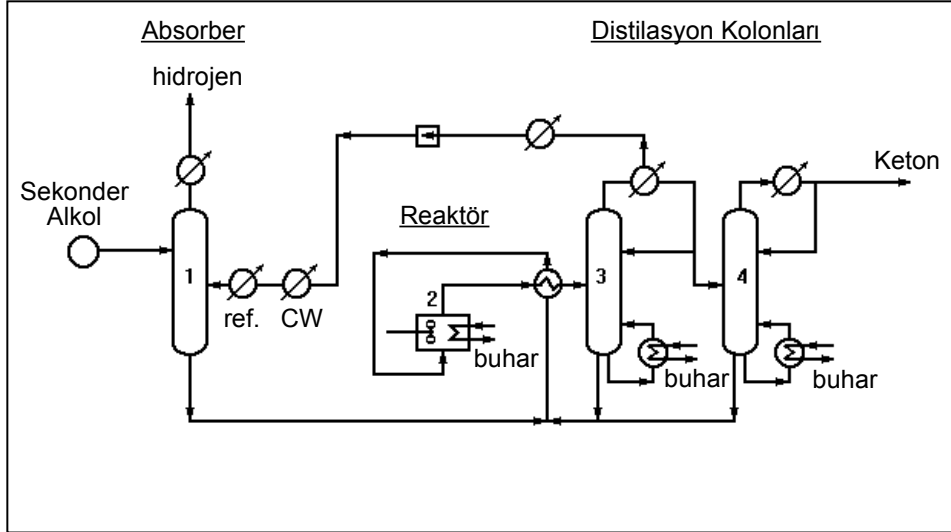
İtalyada 20 000 t/yıl, 80 000 t/yıl; URSS de 80 000 t/yıl çalışan fabrikalar vardır. Ayrıca URSS de 88 000 t/yıl (1991) kapasiteli bir fabrika kuruluş safhasındadır.

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (SNIA BPD S.p.A.), November 1970, P.137.

## KETONLAR

(INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE)



### 1. UYGULAMA

Susuz izopropil alkol veya sek-bütül alkolden, dehidrojenasyon reaksiyonuyla aseton ve/veya metil etil ketonların elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

iso-Propil alkol (veya sek-bütül alkol), uygun bir katalizörle reaktörde(2) dehidrojenasyon reaksiyonuna sokulur; reaksiyon 150 °C gibi düşük bir sıcaklıkta yapılır. Yüksek kaynama noktalı inert bir çözücü kullanılarak reaksiyonun atmosfer basıncında olması sağlanır.

Reaktör akımı gaz halindedir; keton, reaksiyona girmemiş alkol ve reaksiyonda çıkan hidrojenden oluşur. Reaksiyona girmemiş alkol birinci distilasyon kolonunun(3) dibinden reaktöre döndürülür. Keton ikinci kolona(4) gider; burada saflaştırma kulesinde fazla alkolünden ayrılarak saf halde elde edilir. Birinci kolonun(3) tepesinden çıkan hidrojen akımında bir miktar keton bulunur. Bunun geri-

kazanılması için akım iyice soğutulur, sıkıştırılır ve bir absorberde(1) alkolle yıkanarak çekilir. Absorberin tepesinden hidrojen gazı alınır.

Yüksek aktiviteli katalizör, akışkan-yataklı izotermal bir reaktörde kullanılır; reaksiyon düşük sıcaklıkta ve atmosfer basıncında yapılarak çok yüksek bir seçicilik sağlanır (molar verim %99 ün üzerindedir). Çalışma koşulları güvenlidir ve katalizörün yaşam süresi uzundur. Aynı fabrikada aseton veya metil etil keton (MEK) üretilmesi mümkündür.

### 3. EKONOMİK DURUM

(20 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrika için IPA nın verdiği değerler )

|  |         |
|--|---------|
| Yatırım (inşaat, detay mühendislik, danışmanlık hizmetleri dahil), MM U.S.\$ | 4.5     |
| Katalizör ve Kimyasal Maddeler   |         |
| Katalizör (ilk yükleme), U.S.\$  | 125 000 |
| Yaşam süresi, yıl  | 3       |
| Çözücü (ilk yükleme), U.S.\$   | 300 000 |
| Çözücü harcanması, U.S.\$/yıl  | 20 000  |
| Yardımcı Maddeler (1 000 kg aseton için)                                     |         |
| Elektrik, kWsa   | 95      |
| Su, soğutma (t = 15 °C), m <sup>3</sup>                                      | 125     |
| Refrijerant (3 °C/seviye), kcal  | 8 000   |
| MP buhar, ton  | 2.3     |
| LP buhar, ton  | 2.6     |

### 4. KURULU İŞLETMELER

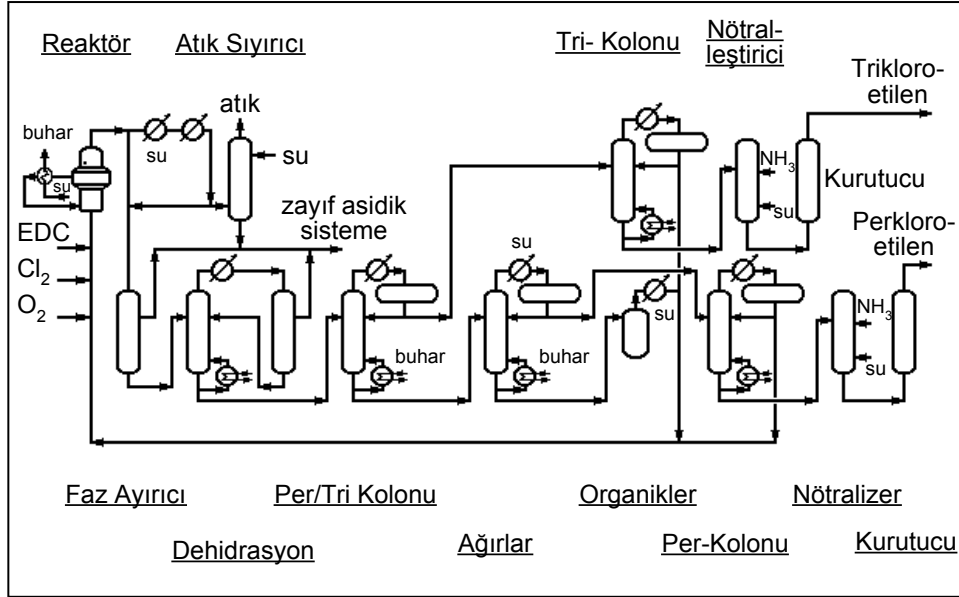
Kurulu 4 fabrika bulunmaktadır (1990).

### 5. REFERANSLAR

Hidrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (Institut Français Du Petrole).

## KLORORETİLEN; PERKLOROETİLEN - TRİKLORO- RETİLEN

(PPG PROSESİ, PPG INDUSTRIES, INC.)



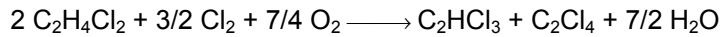
### 1. UYGULAMA

Etilen dikloründen, oksiklorinasyon/oksihidroklorinasyon reaksiyonuyla perkloroetilen ve trikloroetilenin üretildiği bir prosestir; yan ürün olarak hidrojen klorür çıkmaz.

### 2. PROSESİN TANIMI

Proseste, etilen veya klorlanmış C<sub>2</sub> hidrokarbonlar, Cl<sub>2</sub> (veya HCl) ve oksijen gibi ucuz ham maddeler kullanılır. Ayrıca, vinil klorür, klorometanlar, metil kloroform ve etilen diklorür fabrikalarından çıkan hafif ve ağır yan-ürünler de bu proseste kullanılabilir. Elde edilen ürünlerin oranı, geniş bir aralığa ayarlanır.

Etilen diklorür ve Cl<sub>2</sub> kullanıldığında toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Gerçek reaksiyon süstitütif klorinasyon, kraking, Deacon ve karbon yanması reaksiyonlarının anında oluşması nedenlerinden, oldukça karmaşıktır. Reaksiyonlar, pahalı olmayan PPG oksiklorinasyon katalizör sistemiyle yürütülür.

Etilen diklorür, geri-dönen klorlu organik maddeler, klor ve oksijen akışkan-yataklı bir reaktöre verilir. Reaktör orta basınçta ve 315-482 °C (600-900 °F) sıcaklıkta çalışır. Katalizör dik duran bir tüp demeti içindedir. Reaktör sıcaklığı kontrol altında tutulur; çıkan ısı, reaktör çeketinin içinde, tüplerin dışında dolaşan kaynar suyla uzaklaştırılır. Böylece proses buharının büyük bir kısmı, reaksiyon ısıyla sağlanır.

Reaktörden çıkan akım klorlanmış organik maddeler, su, az miktarda HCl, karbon dioksit ve eser miktarda diğer inert gazları içerir. Akımın aşırı-ısınmış hali giderilir ve suyla soğutulan bir grafit ısı-değiştiricide yoğunlaştırılır. İntert gazlar, içerdiği eser miktardaki organik maddeler soğutucu bir kondenserle ayrıldıktan sonra, atılır. Elde edilen ham ürün (perklor+triklor), faz-ayırma işlemiyle birbirinden ayrılır. Deacon reaksiyonundan çıkan sudaki kalıntı HCl, ya nötrleştirilir veya kazanılabilir.

Organik faz azeotropik distilasyonla kurutulur ve distilasyon dizisine gönderilir; burada organik ürünler, bir ham triklor ve bir de ham perklor akımına ayrılır. Triklor kolonunun tepesinden çıkan hafif ürünler reaktöre döner. Kolonun dibinden alınan triklor ürünü nötrleştirilir, yıkanır, kurutulur ve depolamaya verilir.

Ham perklorun içerdiği yüksek kaynama noktalı organik maddeler, ağırlar kolonunun dibinden, püskürtme işlemiyle katran ve karbonu ayrıldıktan sonra reaktöre döndürülür. Tepe akımı perklor kolonuna beslenir, ara ısıtıcılarla konsantrasyonu artırılan tepe ürünü reaktöre döndürülür. Kolon dibi ticari perklor üründür, nötrleştirilir, yıkanır ve kurutulur.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

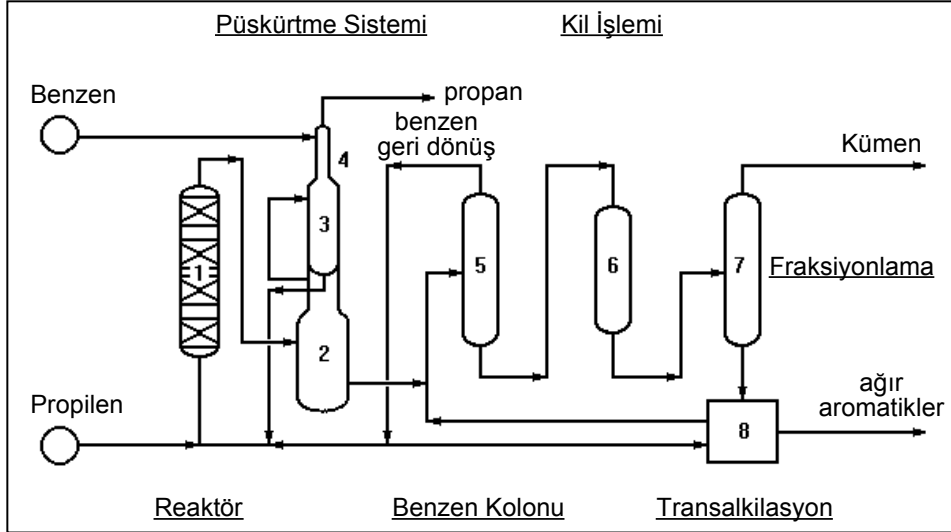
PPG tek-kademeli prosesle çalışan, toplam 453 000 ton/yıl kapasiteli fabrikalar bulunmaktadır.

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.154 (PPG Industries, Inc.), March 1991, p.121-192 (PPG Industries, Inc.).

## KÜMEN

(UOP, U.S. GULF COAST)



### 1. UYGULAMA

Benzen ve propilenden, alkilasyon reaksiyonuyla kümen (iso-propilbenzen) elde edilen bir prosestir. Teknoloji, geniş bir saflık aralığındaki propilenin ve ekstraksiyon-saflıktaki benzenin kullanılmasına olanak verir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Propilen benzenle (ve geri-dönen benzenle) birleştirilir, ısı değıştiriciden ve sıcak yağ veya buharla çalışan bir ön-ısıtıcıdan geçirilerek reaktöre(1) beslenir. Reaktörden çıkan akım, iki-kademeli bir püskürtme sisteminden(2-3) geçer. Sistemde bir de depropanizer(4) kısmı bulunur. Püskürtmeyle reaksiyona girmemiş benzenin büyük bir kısmı ayrılır ve geri-dönüşe verilir. Taze benzen depropanizer kısmına beslenir. Kümen zengin olan akım benzen kolonuna(5) gelir; burada, akımda kalan benzen ayrılır ve geri-dönüşe gönderilir. Kolonun dibinden çıkan kümen kil kulesinden(6) geçirildikten sonra son fraksiyon kolonuna(7) beslenir; burada, alkilasyon reaktöründe yan reaksiyonlarla oluşan az miktardaki ağır maddeler ayrılır. Kolon dibi, çoğunluğu diizopropilbenzen (DIPB) olan yüksek aromatik

yapılı bileşiklerdir. DIPB, transalkilasyon reaksiyonuyla, (8) ünitesinde tekrar kümeneye dönüştürülür.

### 3. VERİM

Ağırlıkça 100 birim kümen elde edilmesi durumunda, 66 birim benzen, 36.5 birim propilen tüketilir. Kümenin saflığı %99 un üzerindedir ve fenol üretimi için istenilen özelliklere sahiptir.

### 4. EKONOMİK DURUM

U.S. Gulf Coast'daki 100 000 ton/yıl kapasiteli fabrika için aşağıdaki değerler verilmiştir.

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Yatırım, \$/ton/yıl                  | 146   |
| Yardımcı Maddeler (1 ton kümen için) |       |
| Katalizör ve kimyasal maddeler, \$   | 6.1   |
| Elektrik, kWsa                       | 25    |
| Buhar, ton                           | -0.17 |
| Yakıt, 10 <sup>6</sup> kcal          | 0.24  |
| Su, soğutma, m <sup>3</sup>          | 13    |

### 5. KURULU İŞLETMELER

U.S. Gulf Coast'ın 100 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrikası vardır; dünya kümen talebinin %90 ını karşılamaktadır (1990).

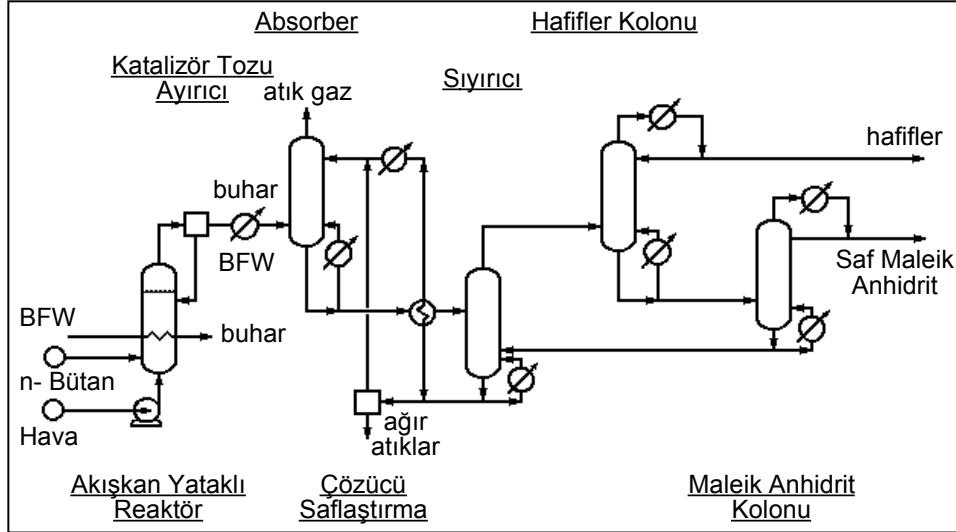
### 6. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (U.S. Gulf Coast).



## MALEİK ANHİDRİT

(ALMA PROSESİ, ALUSUISSE ITALI/LUMMUS CREST)



### 1. UYGULAMA

n-Bütandan, oksidasyon reaksiyonuyla maleik anhidritin elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Proses üç ana bölümden oluşur: (1) reaksiyon, (2) maleik anhidritin ayrılması, (3) saflaştırma. Ayrıca çıkan gazlardaki enerjinin geri kazanıldığı bölümler de vardır; gazlar ya bir fırında(4) yakılarak buhar üretilir veya içerdiği bütan ayrılarak (5) reaktöre geri döndürülür.

Reaksiyon ünitesinde n-bütan ve hava, akışkan-yataklı katalitik bir reaktöre beslenir; oksidasyon reaksiyonuyla maleik anhidrit meydana gelir. Reaksiyon ısı çok büyüktür; bundan yüksek-basınç buhar üretilmesi için akışkan-yatağa soğutma sarımları daldırılmıştır. Buhar enerjisinin bir kısmı fabrika içinde kullanılır (kaynatma ve türbinlerde), kalanı ihraç edilir. Reaktörün akışkan-yataklı olması, sıcak noktalar oluşumunu önlediği gibi, reaksiyonun stökiyometrik değerlere çok yakın gerçekleşmesini sağlar. Bu özellik, sabit-yataklı reaktörlerdeki prosese göre

daha az hava kullanılması, yatırım ve yardımcı madde harcamasının daha düşük olmasını sağlar.

Maleik anhidrit ayırma ünitesinde, patentli bir organik çözücü kullanılır; reaktör gaz akımından maleik anhidrit, su yoğunlaşması olmadan çekilir. Geleneksel absorpsiyon/sıyırma sırası izlenir. Geri dönen çözücü, saflaştırma işleminden sonra tekrar kullanılır. Maleik anhidrit ayırma ünitesinde suyun yoğunlaşmaması, prosese önemli avantajlar kazandırır. Ürüne su karışmadığı için bir dehidrasyon işlemine gereksinim olmaz; dolayısıyla

ürün parçalanma kayıpları yoktur, yardımcı madde tüketimi ve yatırım maliyeti düşüktür.

Saflaştırma kısmında, solvent absorpsiyon sistemiyle ayrılan ham maleik anhidrit, sürekli distilasyonla hafif ve ağır safsızlıklarından arındırılır. Elde edilen saf maleik anhidrit, yaprak şekline getirilir ve torbalanır.

Çıkan gazlara (atmosfere verilmeden önce), yerel ekonomik koşullara göre, alternatif iki işlemden biri uygulanır. Birincisi, fırında yakma işlemidir; bu yöntemde kalıntı bütanla (ve CO) ekstra buhar üretilir. İkinci işlem, bütanın geri-kazanılması ve reaktöre döndürülmesidir; bu yöntem, ham madde tüketimini ve ekstra buhar üretimini azaltır.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

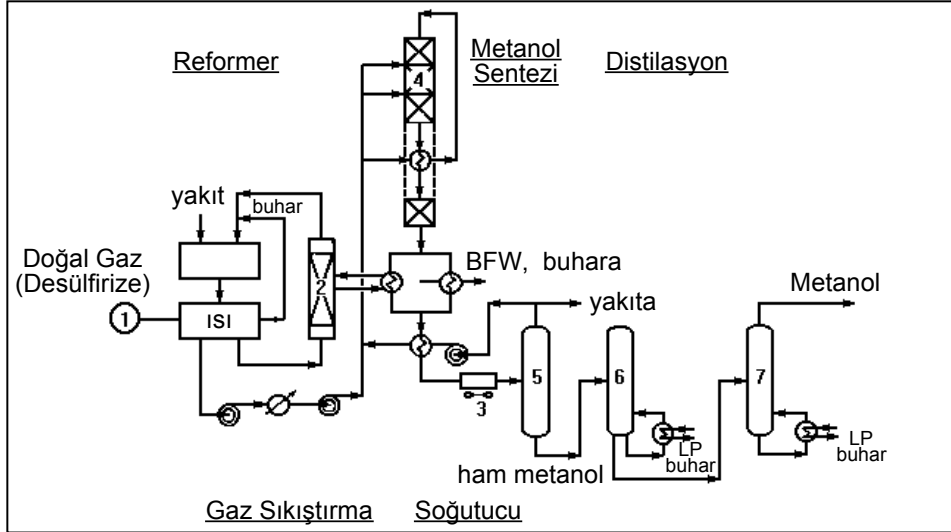
İtalya'da 1984 başından bu yana 3 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrika çalışmaktadır.

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.142 (Alusuisse Italia, Lummus Crests), P.143 (UCB S.A.), November 1974, March 1991, p.121-192 (Monsanto Co.); U.S. Patent 3642829; Chemical Engineering, 02.09.74; Information Chimie, January 1975; Catalysis Today V.1, No.5, October 1987, P.537-586.

## METANOL

### (ICI LOW-PRESSURE PROCESS, ICI KATALCO)



### 1. UYGULAMA

Doğal gazdan (nafta, ağır yağ fraksiyonları veya kömür de kullanılabilir), buharla sentez gazının, bundan da düşük-basınç ve yüksek sıcaklık koşullarında metanolün elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Metanol prosesi üç kısımda tamamlanır. I. Sentez gazının hazırlanması, II. metanol sentezi, III. metanol saflaştırma. Bu üç bölüm, ısı geri-kazanma ve geri-dönüş akımları nedeniyle birbiriyle sıkı bir ilişki içindedir.

I. Sentez Gazının Hazırlanması: Doğal gazın buharla reforming işlemine sokulmasıyla elde edilir. Gaz önce de-sülfürize ünitesine(1) gider; kükürdü temizlenir. Sonra bir saturatörden(2) geçirilir; burada proses kondensatı buharlaştırılarak proses buharı üretilir. Bir

miktar daha proses buharı ilave edilir ve birleştirilen gazlar, reforming fırınında 880 °C sıcaklık ve 20 bar basınç altında bir nikel katalizör üzerinden reaksiyona

sokulur. Elde edilen sentez gazı bir karışımdır; hidrojen karbon oksitleri, buhar ve reaksiyona girmemiş metan. Gaz karışımı buradan soğutucuya gider çevre sıcaklığına kadar soğuduktan sonra, kompresörle sentez basıncına sıkıştırılır ve sentez bölümüne geçer.

II. Metanol Sentezi:<D> Sentez bölümü, bir sirkülatör(3), konverter (dönüştürücü)(4), ısı kazanma, değiştiriciler ve ayırıcıdan(5) oluşur. Büyük fabrikalarda bu bölümün çalışma basıncı 80-100 bar arasındadır Konverterde bakır bazlı bir katalizör bulunur ve çalışma sıcaklığı 240-270 °C dir.

Reaksiyon, denge konumuyla kontrol edilir; konverter çıkışında metanol konsantrasyonu nadiren %7 yi aşar. Konverter akımı 40 °C ye soğutularak metanol yoğunlaştırılır ve reaksiyona girmemiş gazlar sirkülatöre geri döndürülür. Geri-dönen gaz akımının bir kısmı, azot, argon, metan ve fazla hidrojeni uzaklaştırmakta kullanılır. Bu kısımdan, reformerde yakıt olarak faydalanılır.

III. Metanol Saflaştırma: Ayırıcıdan çıkan ham metanol, su ve az miktarda yan ürünler içerir; bunlar, iki-kolonlu bir distilasyon sistemiyle uzaklaştırılır. Birinci kolon(6), eterler, esterler ve düşük kaynayan hidrokarbonlar gibi hafif ürünleri ayırır. İkinci kolon(7)da su, yüksek alkoller ve yüksek hidrokarbonlar ayrılır.

### **3. EKONOMİK DURUM**

Üretim maliyetleri, doğal gaz fiyatları ve kapital miktarlarına göre değişir. Ham madde ve yakıt gereksinimi, 1 ton metanol için 7.0-7.8 Gkal dir (28-31 MM Btu/ton metanol). Kapital miktarı, yerleşim yerine bağlıdır. Günde 2 000 ton metanol üretimi yapan bir fabrika için, 250-300 milyon US\$ dolayında bir yatırım gerekir.

### **4. KURULU İŞLETMELER**

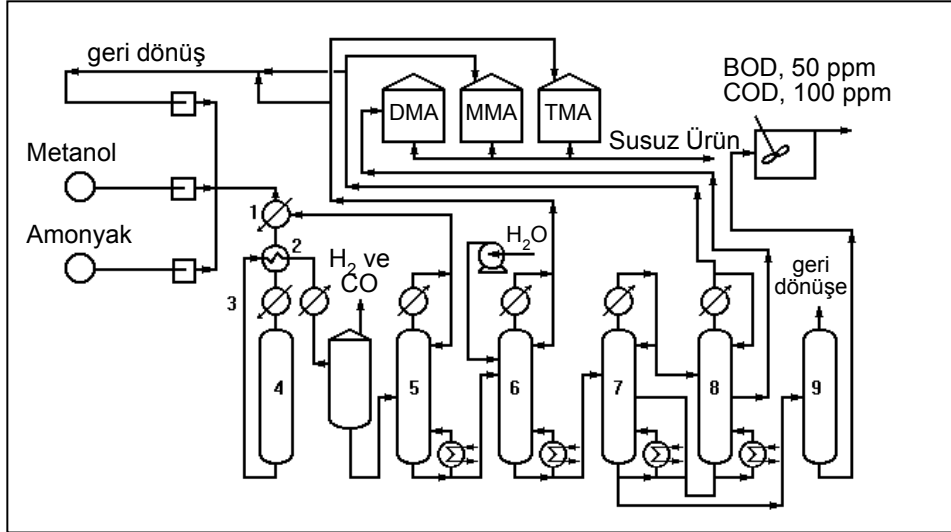
ICI Prosesiyle çalışan 44 metanol fabrikası vardır. 4 Fabrika da inşaat safhasındadır (1990).

### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (ICI Katalco), November 1985, P.144 (Imperial Chemical Industries PLC), P.145 (Lurgi), P.146 (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), November 1981; Chemical Economy Eng. Review, May 1985.

## METİLAMİNLER

(ACID-AMIN TECHNOLOGIES, INC.)



### 1. UYGULAMA

Teknik-saflıktaki susuz amonyak ve metanolden, aminasyon reaksiyonuyla mono ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) di [ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ] ve trimetilaminlerin [ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ] elde edildiği sürekli bir prosesdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Amonyak, metanol ve geri-dönen sıvı, akış hızları kontrol edilerek bir buharlaştırıcıdan(1), ısı değişiriciden(2) ve aşırı-ısıtıcıdan(3) geçirilir ve aminasyon katalizörünün bulunduğu dolgulu bir reaktöre(4) alınır. Reaksiyon ekzotermiktir; reaksiyon ısısının bir kısmı, ham maddelerin ön-ısıtma işleminde kullanılır.

Reaktörden çıkan ham ürün, seri çalışan dört distilasyon kolonundan geçirilir. Birinci kolonda(5) fazla amonyak ve bir kısım trimetilamin-amonyak azeotropu ayrılır; bunlar geri-döndürülür. Dip akım trimetilamin (TMA) kolonuna(6) (ekstrakt) gider; burada su ilave edilir ve ekstraktif distilasyonla saf TMA ayrılarak tepeden depolamaya alınır veya geri-dönüşe çekilir. TMA kolonunun dibini DH kolonuna(7)

beslenir; dimetilamin (DMA) ve monometilamin (MMA) tepeden ürün kolonuna(8) geçer. DH kolonunun dibi geri-kazanma kolonuna(9) gider; burada aminler ve metanol tepeden alınarak geri-dönüşe verilirken sulu dip akım işlemeye(10), oradan da atığa gönderilir.

Reaksiyon sistemi fevkalade denge içindedir; istenildiği kadar TMA, MMA, DMA çekilirken, fazlaları geri-döndürülür. Elde edilen üç ürün de %99.6 saflık derecesindedir. Amonyak ve metanol verimleri %97 in üzerindedir.

### 3. EKONOMİK DURUM

Ortadoğuda 1988 de kurulmuş olan 10 milyon lb/yıl kapasiteli bir fabrika (BLIC) için:

| Yatırım, U.S.\$                                       | 5 Milyon |       |       |
|---|----------|-------|-------|
| Ham Maddeler ve Yardımcı Maddeler, 1 000 kg ürün için |          |       |       |
|   | MMA      | DMA   | TMA   |
| Metanol, kg   | 1 053    | 1 451 | 1 660 |
| Amonyak, kg   | 0.559    | 0.385 | 0.294 |
| Buhar, kg   | 3        | -     | -     |
| Su, soğutma, m <sup>3</sup>                           | 150      | -     | -     |
| Elektrik, kWsa  | 150      | -     | -     |

### 4. KURULU İŞLETMELER

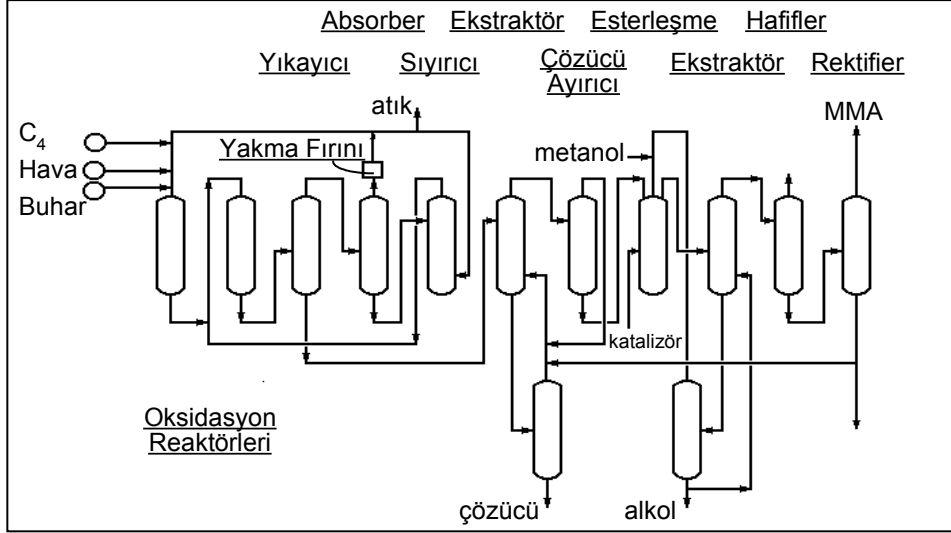
16 ayrı yerde kurulu 22 fabrika bulunmaktadır. Bunların toplam kapasitesi 245000 ton/yıl dır (1990).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (Acid-Amin Technologies, Inc.),  
November 1985, P.147 (The Leonard Process Co.).

## METİL METAKRİLAT

(NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.;SUMITOMO CHEM. CO, LTD.)



### 1. UYGULAMA

İsobütülen veya tersiyer bütanolün hava ile oksitlenmesiyle metakrilik (MAA) asit, bunun da metanolla esterleştirilmesiyle metil metakrilatın (MMA) elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

İsobütülen veya tersiyer bütanol, hava ile gaz fazında iki-kademede tamamlanan katalitik bir oksidasyon reaksiyonuna sokulur. Reaksiyon, çok-tüplü ve sabit-yataklı reaktörlerde yapılır. Birinci-reaktörden çıkan gaz ürün, doğrudan ikici-reaktöre verilir; metakrolein ayrılmaz.

İkinci-reaktörden çıkan gaz akımı sınıyıcıya gider; metakrilik asit (MAA) suyla sınıyılarak ayrılır; reaksiyona girmemiş metakrolein ikinci-reaktöre döndürülür. Kalan gaz karışımı katalitik olarak yakılır; atık gazın bir kısmı, reaktör besleme gazını seyreltmede kullanılır. MAA, sulu çözeltiden organik bir çözücüyle ekstrakt edilir.

MAA ve çözücü karışımından çözücünün bir kısmı uzaklaştırılır ve kalan kısım bir katalizör üzerinden metanolle sıvı fazda esterleştirilir. Reaksiyon ürünlerinin ekstraksiyon ve distilasyonu ile, çok saf metil metakrilat (MMA) elde edilir.

### 3. EKONOMİK DURUM

Bu proses, kullanılmakta olan aseton siyanohidrin prosesine göre daha ekonomiktir. Katalizör çok kararlıdır ve yaşam süresi iki yıldan fazladır.

### 4. YATIRIM, HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

40 000 ton/yıl MMA kapasiteli fabrikanın yatırım bedeli 5 500 milyon Yendir (1984 sonu, Japon kaynaklı).

Ham Maddeler ve Yardımcı Maddeler (1 kg. MMA için)

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| İsobütülen (%100), kg               | 0.86 |
| Metanol, kg                         | 0.34 |
| Katalizör ve yardımcı maddeler, Yen | 18   |
| Buhar, kg                           | -1.0 |
| Elektrik gücü, kWsa                 | 0.50 |
| Soğutma suyu, kg                    | 0.30 |

### 5. KURULU İŞLETMELER

Japonyada 40 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrika bulunmaktadır.

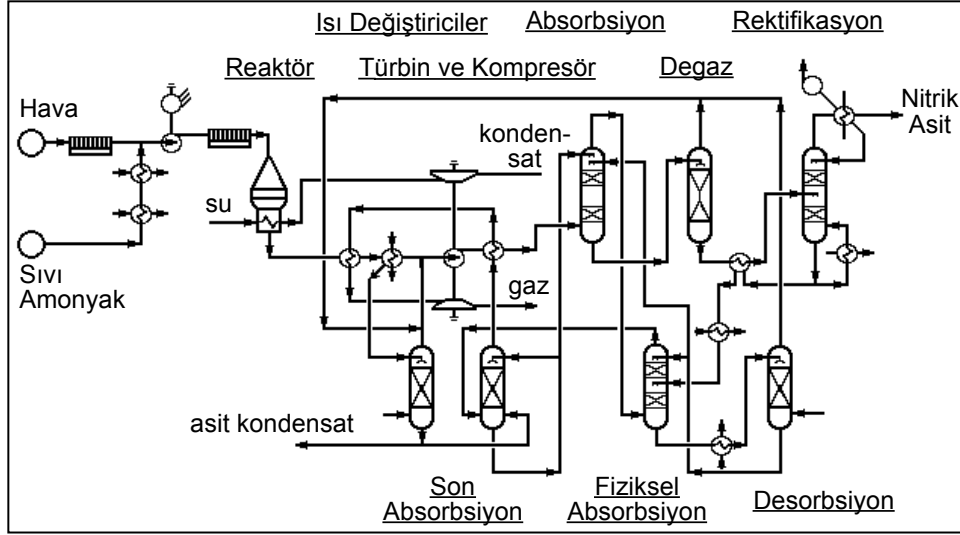
### 6. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.148 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Sumitomo Chemical Co., Ltd.), November 1983, P.116.



## NİTRİK ASİT

(SABAR PROSESİ, DAVY McKEE AKTIENGESELLSCHAFT)



### 1. UYGULAMA

Amonyak ve havadan, oksidasyon reaksiyonuyla nitrik asitin (%80-99 luk  $\text{HNO}_3$ ) elde edildiği bir prosestir. Reaksiyonda oksijen, refrijerasyon enerjisi, dehidrasyon maddelerine (sülfürik asit, magnezyum nitrat gibi) gereksinim olmaz. Yan-gazlardaki nitrik oksitler absorpsiyonla 200 ppm in altına düşürülür. İstenilen hızda ve konsantrasyonda zayıf asit elde edilebilir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Gaz amonyak hava ile karıştırılır ve reaktörde platin-rodium katalizör üzerinde oksitlenerek nitrik oksitlere dönüştürülür. Dönüşüm atmosfer basıncında olduğundan, reaksiyon suyu (çok az miktarda nitrik oksitleri absorblar) yoğunlaşır. Reaksiyonun atmosfer basıncında yapılması platin kaybının düşük, verimin yüksek olmasını sağlar. Reaksiyon ısı buhar üretiminde ve yan-gazların genişletilmeden önceki ön-ısıtma işleminde kullanılır. Reaksiyon gazları gaz soğutucu kondenserde soğutulur; burada reaksiyon suyunun büyük bir kısmı %2 lik nitrik

asit kondensatı şeklinde ayrılır. Geri dönen nitrojen dioksitli ikincil havanın ilavesinden sonra, nitröz gazları 6-13 bar (mutlak) basınca sıkıştırılır.

Sıkıştırılan gaz kimyasal absorpsiyon kolonuna girer; burada süperazeotropik asit meydana gelir. Gazda kalan nitrojen dioksit, fiziksel absorpsiyon kolonunda, fiziksel olarak nitrik asit içinde absorblanır. Nitrojen dioksit ile yüklenen asit, desorpsiyon kolonuna akar; burada nitrojen dioksit ikincil hava ile sıyrılarak kompresörün ana gaz akımına geri-döner. Fiziksel absorpsiyon kolonundan çıkan yan-gazda nitrik asit buharları yoktur; ısıtılır ve yan-gaz türbininde genişletilir.

Süperazeotropik asit, nitrojen dioksitin uzaklaştırılması için ikincil hava ile sıyrılır ve rektifikasyona (tasfiye) gönderilerek yüksek konsantrasyonlu asitle azeotropik asite ayrılır. Azeotropik asit absorpsiyon kısmına döndürülür.

### 3. EKONOMİK DURUMU

Yatırım harcamaları ve işletme giderleri, HOKO (oksijen ve refrijerasyon üniteleri olan) fabrikalarındakinden daha düşüktür.

1 000 ton nitrik asit için aşağıdaki ham ve yardımcı maddeler tüketilir.

|                              |                   |
|------------------------------|-------------------|
| Amonyak, kg                  | 281               |
| Elektrik, kWsa               | 335               |
| Soğutma suyu, m <sup>3</sup> | 180               |
| Katalizör, mg                | 60                |
| Buhar                        | Fabrikada üretimi |

### 4. KURULU İŞLETMELER

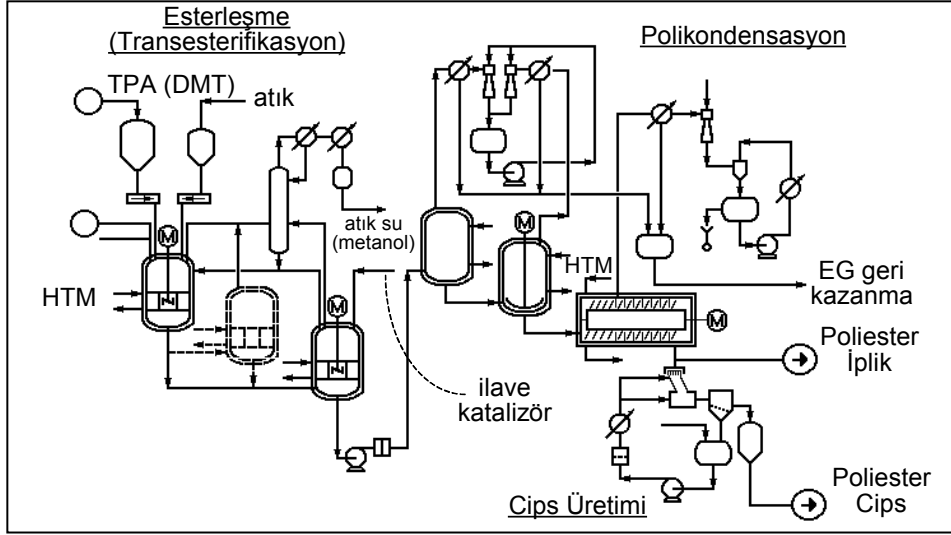
120 ton/gün kapasiteli bir SABAR fabrikası 1974 den beri başarıyla çalışmaktadır. Technoexport, CSSR için bir fabrika da inşaat aşamasındadır (1985).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.150 (Davy McKee Aktiengesellschaft).

## POLİESTERLER

(EMS-INVENTA A.G.)



### 1. UYGULAMA

Etilen glikol (EG) ve tereftalik asit (TPA) veya dimetiltereftalat (DMT) dan, esterleşme reaksiyonuyla (transesterifikasyon) düşük molekül ağırlıklı bir ön-kondensatın ve polikondensasyon reaksiyonuyla da yüksek-molekül ağırlıklı poliesterlerin elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

#### 2.1. Sürekli Proses:

Çok-kademeli sürekli proseste esterleşme reaksiyonu iki koşulda yapılabilir. (1) Proses, atmosfer basıncında uygulanır; bu durumda katı atıkların şarjı ve döndürülmesi kolaydır. (2) Proses, basınç altında uygulanır, TPA ve EG pasta halinde ilave edilir; bu yöntem daha yaygındır.

Reaksiyonda oluşan yan ürün su (metanol), EG buharından bir refluks kolonunda ayrılır. Katalizör, stabilizör ve katkı maddeleri ilave edilen ön-polimer, süper-ince bir filtreden geçirilir ve polikondensasyon reaktörüne gönderilir. Polikondensasyon

reaksiyonu, vakum altında ve artırılan sıcaklıkta yapılır. Polimer tamamlama kısmında, merkez-şaftı olmayan yatay bir kafes çalkalayıcı vardır; böylece katı polimer tabakalarının yığılması önlenir. Oligomerlerle kirlenen EG buharları, özel bir yoğunlaştırma sistemiyle alınarak bir geri kazanma ünitesine verilir. Ergimiş haldeki polimer ya doğrudan iplik fabrikasına gönderilir, veya talaş (chip) şekline dönüştürülür. Bu sürekli prosesler, 30-120 ton/gün kapasiteli fabrikalar için uygundur. Sürekli poliester prosesi ve üretim patenti, EMS-Inventa A.G. ve Karl Fisher Industricanlagen GmbH işbirliğiyle geliştirilmiştir.

## **2.2. Yığın (Batch) Prosesi**

Sürekli prosesteeki ilkeler, iki-kademeli bir yığın prosese de uygulanabilir. Standart yığın hatlarının kapasitesi 30 ton/gündür.

Yığın prosese göre çalışan transesterifikasyon fabrikaları, bir sürekli esterifikasyon reaktörü ilave edilerek, TPA ile çalışan fabrikaya dönüştürülebilir. Ham madde olarak TPA kullanılması, DMT den daha ekonomiktir.

PET, tekstil sanayinde, teknik fiber ve filament üretiminde; şişe, film ve plastik malzemeler yapımında kullanılır.

## **3. KURULU İŞLETMELER**

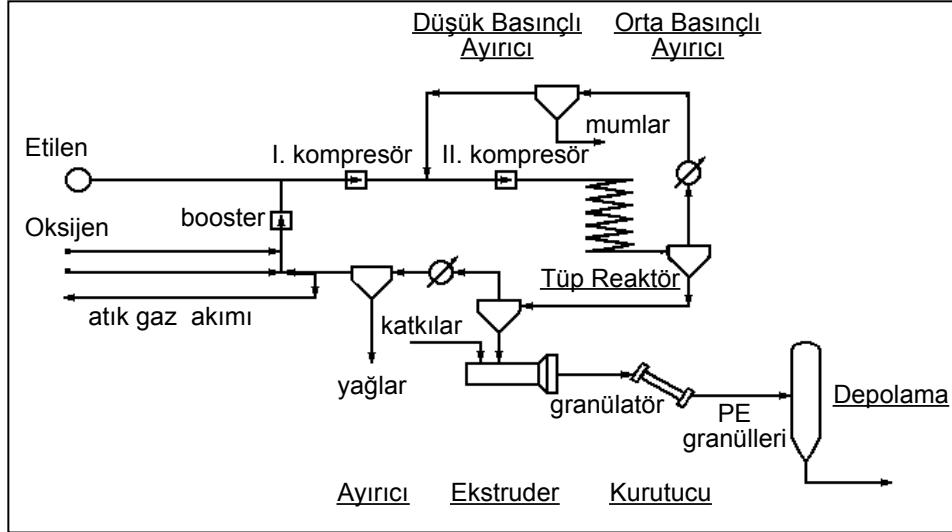
10 Adet sürekli ve 50 den fazla yığın prosesle çalışan veya kurulma aşamasında olan fabrika bulunmaktadır (1985 yılı sonu).

## **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.158 (EMS-Inventa A.G/Karl Fisher Ind. Anl.GmbH.).

## POLİETİLEN, AYPE (LDPE)

(ATOCHEM)



### 1. UYGULAMA

Etilenden, yüksek basınçta gaz fazı polimerizasyonu ile, düşük yoğunluklu polietilenin elde edildiği kalsik bir prosesdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Etilen gazı önce ön-kompresörde 250-300 atmosfere kadar sıkıştırılır, ikinci kompresöre gönderilir. Burada basınç 3 500 atmosfere yükseltilir.

Reaktörün basıncı fabrikanın dizaynına, katalizörün tipine ve istenilen ürünün derecesine göre değişir.

Sıkıştırılan etilen bir ön-ısıtmadan sonra tüp reaktörde polimerleştirilir. Reaktör çıkışında reaksiyona girmemiş etilen, orta ve düşük basınçlı iki ayırıcıya gönderilir. Bu etilen, bir booster yoluyla ön-ayırıcı ve ikinci kompresöre geri-döndürülür.

Elde edilen polietilen bir ekstrudere verilir; burada gerekli katkı maddeleri ilavesi yapılır ve son ürün granül haline getirilir.

### **3. PROSESİN AVANTAJLARI**

Kullanılan reaktör tipinden dolayı polimerizasyon hızı çok yüksektir. Su, buhar, elektrik gibi yardımcı madde harcamaları düşük ve çalışma esnekliği fevkaladedir. Elde edilen ürünün kalitesi çok iyidir. Fabrikalar tam bir emniyet içinde çalışacak şekilde dizayn edilmiştir.

### **4. KURULU İŞLETMELER**

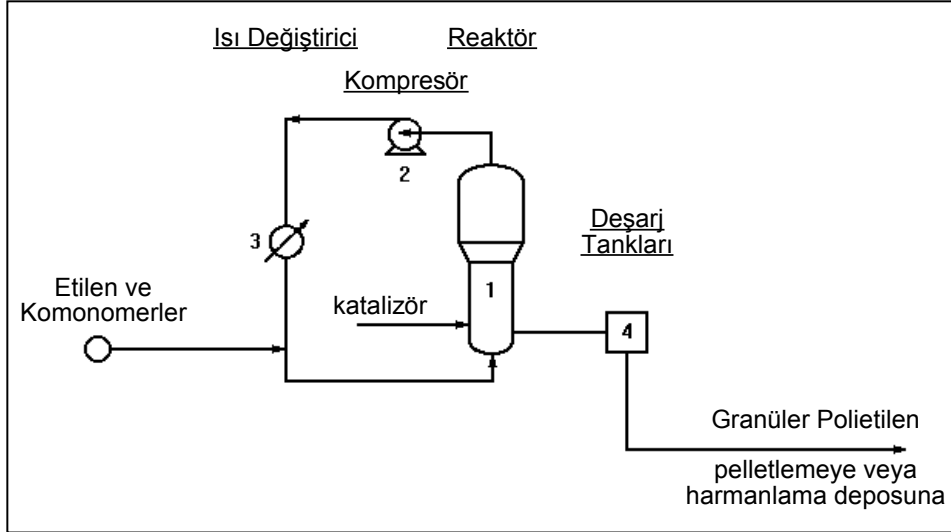
Mont, Balan ve Gonfreville'de (Fransa) kurulmuş (1964) toplam 360 000 t/yıl kapasiteli fabrikalar vardır.

### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.159 (Atochem).

## POLİETİLEN, LAYPE, YYPE (LLDPE, HDPE)

(UNİPOL PROSESİ, UNION CARBIDE CO.)



### 1. UYGULAMA

Etilenden düşük basınçta, gaz fazı polimerizasyonu ile, lineer alçak-yoğunluklu polietilen (LAYPE) ve yüksek-yoğunluklu polietilenin (YYPE) elde edildiği bir prosesdir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Akışkan-yataklı bir reaktörde, uygun katı katalizörler kullanılarak, gaz fazında, geniş bir aralığı kapsayan polietilenler üretilebilir. Ürün kurudur, kolaylıkla akar ve ince tanecikler içermeyen granüller şeklindedir. Erime indeksi ve molekül ağırlığı dağılımı, özel katalizörler seçimi ve çalışma koşulları ile kontrol edilir. Polimerin yoğunluğu, üründeki ko-monomer miktarı ile ayarlanır. Katalizör verimi çok yüksektir; bu özellik reaksiyondan sonra, bir katalizör ayırma işlemini ortadan kaldırır.

Prosesin özelliği, çevre kirlenmesini, yangın ve patlama tehlikelerini en düşük düzeyde tutmasıdır; dolayısıyla çalışması ve bakımı oldukça kolaydır.

Gaz etilen, ko-monomer ve katalizör reaktöre(1) konulur; reaktörde, büyüyen polimer taneciklerinin oluşturduğu bir akışkan-yatak vardır; 20 kg/cm<sup>2</sup> basınç ve 100 °C dolayında çalışır. Reaksiyon yatağına akan reaksiyon gazı, tek-kademeli bir santrifüj kompresörüyle(2) sirküle ettirilir; böylece, polimerizasyon reaksiyonu için gerekli ham madde sağlanırken, yataktan reaksiyon ısı da uzaklaştırılır. Sirkülasyon gazı bir ısı değiştiriciden(3) geçirilerek soğutulur.

Granüler ürün, aralıklarla, ürün deşarj tanklarına(4) akar. Burada reaksiyona girmemiş gaz, üründen ayrılır. Çıkan gaz sıkıştırılır ve tekrar reaktöre gönderilir. Üründe kalan hidrokarbonlar azotla süpürülür. Granül ürün düşük-enerjili bir sistemde pellet şekline getirilir.

### 3. ÜRÜNLER

Polimerin yoğunluğu 0.915-0.970 g/cm<sup>3</sup> aralığında kolay kontrol edilir. Molekül ağırlığı dağılımı, katalizöre göre, dar veya orta genişliktedir. Erime akışı 1 den 200 ün üstüne kadar değiştirilebilir.

### HAM MADDE VE YARDIMCI MADDELER

1 ton pellet polimer için

|                                       |               |
|---------------------------------------|---------------|
| Etilen, kg                            | 1 020 - 1 000 |
| Katalizör, geçiş metali kalıntısı, kg | 0.002-0.004   |
| Buhar, kg                             | çok az        |
| Elektrik, kWsa                        | 300           |
| Soğutma suyu, m <sup>3</sup>          | çok az        |
| Azot, m <sup>3</sup>                  | 50            |

### 5. KURULU İŞLETMELER

Dünyada, kapasiteleri 40 000 - 220 000 t/y olan 56 fabrika bulunmaktadır.

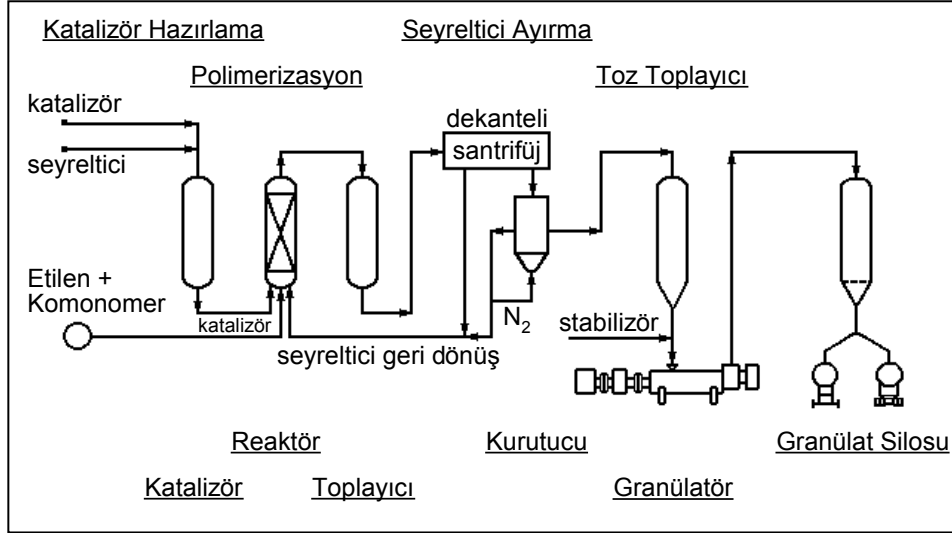
### 6. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc.), November 1985, P.160 (BP Chemicals Ltd. Licensing Division); March 1991, p.121-192 (Phillips Petroleum Company).



POLİETİLEN, YYPE (HDPE)

(HOECHST A.G.)



## 1. UYGULAMA

Etilenden, düşük basınçta çözeltili polimerizasyonuyla, yüksek yoğunluklu polietilenin elde edildiği bir prosestir.

## 2. PROSESİN TANIMI

Etilen (ve istenirse az miktarlarda ko-monomerler), katalizör ve hidrokarbon seyreltici, büyük polimerizasyon reaktörüne gönderilir. Reaksiyon slurryde (çamur) meydana gelir ve polimer toz halinde oluşur. Polimerizasyon 10 barın altında ve 80-90 °C aralığında yapılır. Katalizörün aktifliği çok yüksektir; bu nedenle büyük miktarlardaki üretimlerde sonradan katalizör ayrılmasına gerek olmaması için, katalizör azar azar ilave edilir. Etilenin tümü polimerleştiğinden, proseste etilen geri-çevirme veya monomer geri-kazanma sistemleri bulunmaz. Hidrokarbon seyreltici, üründen santrifüjle uzaklaştırılır ve son kurutma, azotla çalışan akışkan-yataklı kurutucuda yapılır. Ayrılan seyreltici büyük bir kısmı proseste geri-gönderilir. Elde edilen YYPE toz ürün renklendirilerek veya doğal olarak pellet şekline dönüştürülür.

### 3. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

1 Ton YYPE pellet için

|   |         |
|---|---------|
| Etilen ve ko-monomerler, kg                     | 101.5   |
| Hidrojen, kg                                    | 0.6     |
| Hidrokarbon seyreltici, kg                      | 9.0     |
| Katalizör, DM                                   | 7-8     |
| Katkı maddeleri, DM                             | 8-55    |
| Buhar (5bar), kg                                | 500     |
| Soğutma suyu (25 °C, T = 10 °C), m <sup>3</sup> | 165     |
| Elektrik, (dereceye göre) kWsa                  | 430-600 |
| Azot, m <sup>3</sup>                            | 35      |
| Soğutucu, MJ                                    | 300     |

### 4. KURULU İŞLETMELER

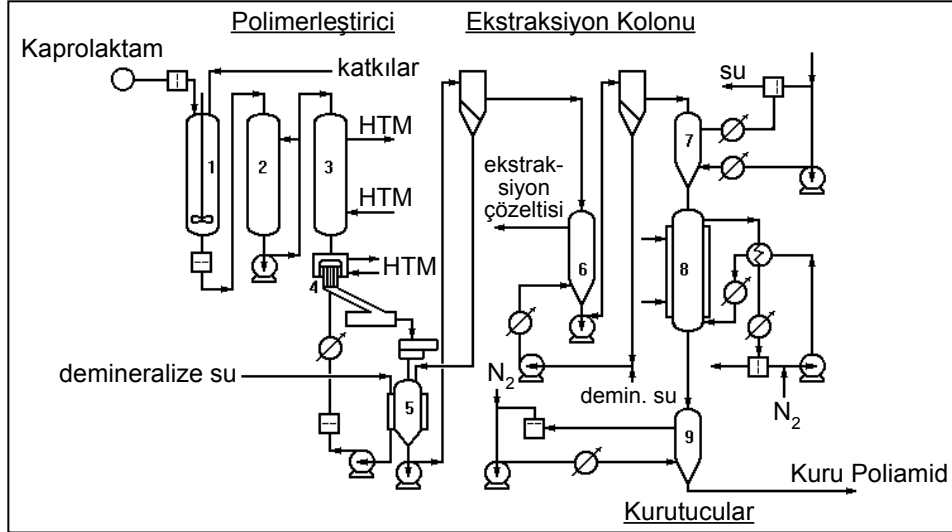
Çalışan fabrikaların toplam kapasitesi 900 000 ton/yıl dır (1984 yılı sonu).

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.161 (Hoechst-Uhde Corp.).

## POLİKAPROAMİD

(EMS - INVENTA A.G.)



### 1. UYGULAMA

Kaprolaktam monomerinin, kondensasyon polimerizasyonu reaksiyonuyla polikaproamide (Naylon 6) dönüştürüldüğü bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Su, stabilizörler ve katkı maddelerinin bulunduğu reaktörde (1), kaprolaktam monomeri sürekli kondensasyon reaksiyonuyla polimerleştirilir (2, 3). Elde edilen ergimiş ham polimer ekstruderden(4) geçirilerek granül haline getirilir. Granüller (5), %8 monomer ve oligomer içerir; bunlar bir ekstraksiyon kolonunda (6) sıcak suyla uzaklaştırılır. Ekstrakt edilmiş granüllerin suyu alınır ve iki-aşamalı bir kolon sisteminde (7, 8, 9) sıcak ve kuru azotla kurutulur.

Kurutma kademesine katı-hal post kondensasyon koşulları uygulanarak granüllerin relatif viskozitesi, isteğe göre 2.5 tan 7.0 ye kadar değiştirilebilir.

Elde edilen granüller, tüm tekstil proseslerinde ham madde olarak kullanılabilir; Özellikle, EMS-Inventa A.G.nin geliştirdiği düz tekstil iplik için tek-kademeli H<sub>4</sub>S prosesine çok uygundur.

Fabrikanın dizaynında, malzeme enerji ve personel fiyatlarının en düşük düzeyde olmasına özen gösterilmiştir.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

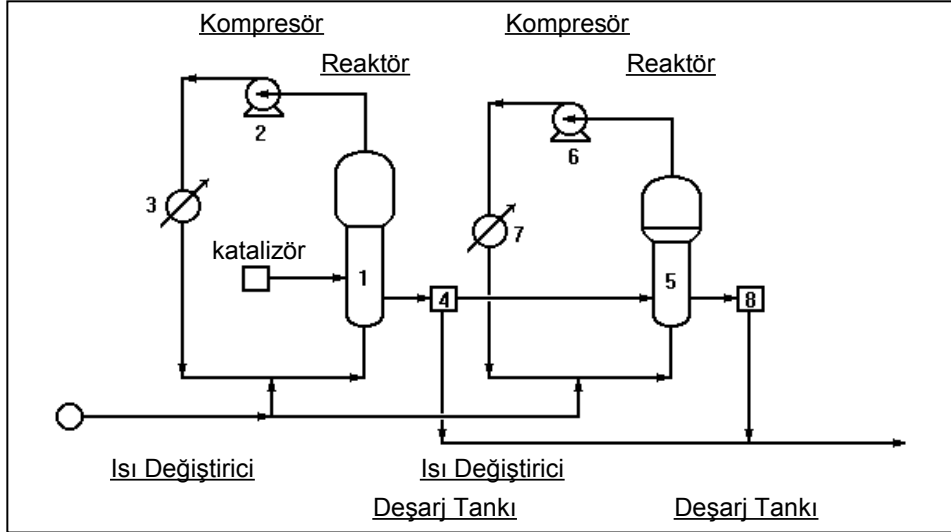
Dünyanın değişik yerlerinde çalışan veya kurulma aşamasında olan 20 den fazla fabrika bulunmaktadır.

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (EMS-Inventa A.G.).

## POLİPROPİLEN

### (UNIPOL PP PROSESİ, UNION CARBIDE/SHELL OIL)



#### 1. UYGULAMA

Propilenden, gaz fazı polimerizasyonu ile, homopolimer, (ko-monomer ilavesiyle) rasgele kopolimer ve darbeye dirençli kopolimerlerin üretildiği bir prosesdir.

#### 2. PROSESİN TANIMI

Akışkan yataklı bir reaktörde, uygun katalizörler kullanılarak gaz fazında, geniş bir aralığı kapsayan polipropilenler üretilebilir. Erime indeksi, ataktik seviyesi ve molekül ağırlığı dağılımı, özel katalizör seçimi ve çalışma koşullarıyla ve ayrıca molekül ağırlığını düzenleyen katkı maddeleri ilavesiyle kontrol edilir. Rasgele kopolimer üretiminde reaktöre etilen ilavesi yapılır. Etilenin, serideki ikinci reaktöre konulması, kauçuk fazlı veya darbe-dirençli kopolimer üretilmesini sağlar.

Prosesin özelliği çevre kirlenmesini, yangın ve patlama tehlikelerini en düşük düzeyde tutmasıdır; dolayısıyla çalışması ve bakımı oldukça kolaydır.

Homopolimer ve rasgele kopolimer üretiminde gaz propilen, ko-monomer ve katalizör reaktöre(1) konulur. Reaktörde, büyüyen polimer taneciklerinin oluşturduğu

akışkan bir yatak vardır; 35 kg/cm<sup>2</sup> basınç ve 70 °C dolayında çalışır. Reaksiyon yatağına akan reaksiyon gazı, tek-kademeli bir santrifüj kompresörüyle(2) sirküle ettirilir; böylece, polimerizasyon reaksiyonu için gerekli ham madde sağlanırken, yataktan reaksiyon ısı da uzaklaştırılır. Sirkülasyon gazı bir ısı değiştiriciden(3) geçirilerek soğutulur. Granüler ürün, aralıklarla, ürün deşarj tanklarına(4) akar. Burada reaksiyona girmemiş gaz, üründen ayrılır ve reaktöre geri-döndürülür.

Darbe-dirençli kopolimer üretiminde, birinci reaktörde(1) elde edilen polipropilen reçine, ikinci (darbe-direnci) reaktöre(5) alınır. Polimerik kauçuk fazın elde edilmesi için, bu reaktöre gaz propilen ve etilen gönderilir. İkinci reaktörün çalışması birinciye benzer; fakat basıncı yarısı kadardır. Bir santrifüj kompresörü(6) gazı ısı değiştiriciden(7) geçirerek akışkan-yataklı reaktöre geri-çevirir. Darbe dirençli kopolimer ürün, deşarj tanklarına(8) gelir ve reaksiyona girmemiş gaz tekrar reaktöre döner.

Her iki üretimde de kalan hidrokarbonlar azot ile süpürülür. Granüler ürün, uygun peroksitler ilave edilerek, düşük-enerjili bir sistemde pellet şekline dönüştürülür.

### **3. ÜRÜNLER**

Erime akışı 0.1 den 3000 e, izotaktik içeriği %99 a kadar ulaşan homopolimerler elde edilebilir. Rasgele kopolimerlerde etilen %12 ye kadar çıkarılabilir, erime akışı 0.1 den 100 e kadar geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Dardan geniş molekül ağırlığı dağılımları elde etmek mümkündür.

### **4. KURULU İŞLETMELER**

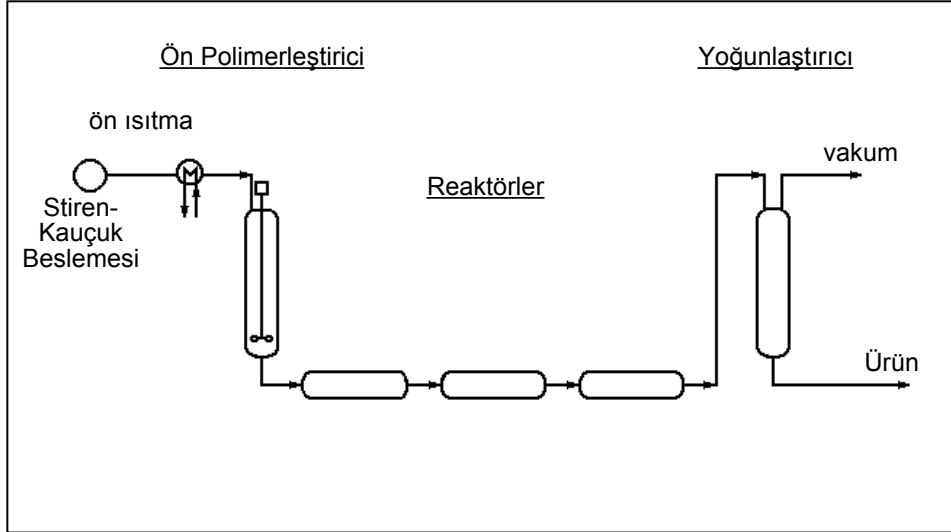
Dünyada 20 kurulu fabrika bulunmaktadır ve kapasiteleri 80 000 - 200 000 t/yıl arasındadır.

### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, March 1991, p. 121-192 (Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Himont Inc.), November 1985, P.162 (Himont and Mitsui Petrochemical).

# POLİSTİREN

(COSDEN TECHNOLOGY, INC.)



## 1. UYGULAMA

Stiren ve polibütadienden kütle polimerizasyonu, genel maksatlı kristal, yüksek- ve orta-darbe dirençli ekstrüzyon ve kalıplama amaçlı polistirenlerin üretildiği bir prosestir.

## 2. PROSESİN TANIMI

Stiren veya stiren-polibütadien bir dizi reaktörde polimerleştirilir; reaksiyonun sıcaklığı ve polimerizasyon derecesi, istenilen fiziksel özelliklerde ürün elde edilecek şekilde kontrol edilir.

Monomer ve geri-dönen çözelti, ön-polimerleştiriciye gönderilmeden önce süzülür ve bir ön-ısıtmadan geçirilir. Ön-polimerleştiriciden çıkan ürün yatay konumdaki bir seri reaktörden geçer; böylece, ekzotermik reaksiyon ısı uzaklaştırılarak reaksiyon hızı kontrol edilir. Katalizör kullanılmaz. Reaksiyon hızı ısı olarak kontrol edilir.

Reaksiyon sisteminden çıkan polimer, vakumlu buharlaştırma ünitesine gider; burada reaksiyona girmemiş stiren monomeri ve çözücü ayrılarak prosese geri-gönderilir. Polimerde kalan monomer %0.05 ten azdır. Ergimiş haldeki polimer, su içinden kalın iplikler şeklinde çekilir, çok-bıçaklı bir pellet makinasına gönderilerek kesilir ve paketlemeye verilir.

### 3. HAM MADDELER VE YARIDMCİ MADDELER

| Ham maddeler                         | Genel   | Darbe Dirençli |
|--------------------------------------|---------|----------------|
| Stiren monomer, ton                  | 0.98    | 0.91           |
| Polibütadien kauçuğu, ton            | -       | 0.07           |
| Mineral yağ, ton                     | 0.03    | 0.03           |
| Toplam                               | 1.01    | 1.01           |
| Yardımcı maddeler                    |         |                |
| Elektrik, kWsa                       | 120     |                |
| Yakıt, kcal                          | 200 000 |                |
| Buhar, m <sup>3</sup>                | yok     |                |
| Soğutma suyu (sirk.), m <sup>3</sup> | 80      |                |

### 4. KURULU İŞLETMELER

Cosden prosesiyle çalışan 13 fabrika bulunmaktadır; toplam kapasite 500000 t/yıl dan fazladır.

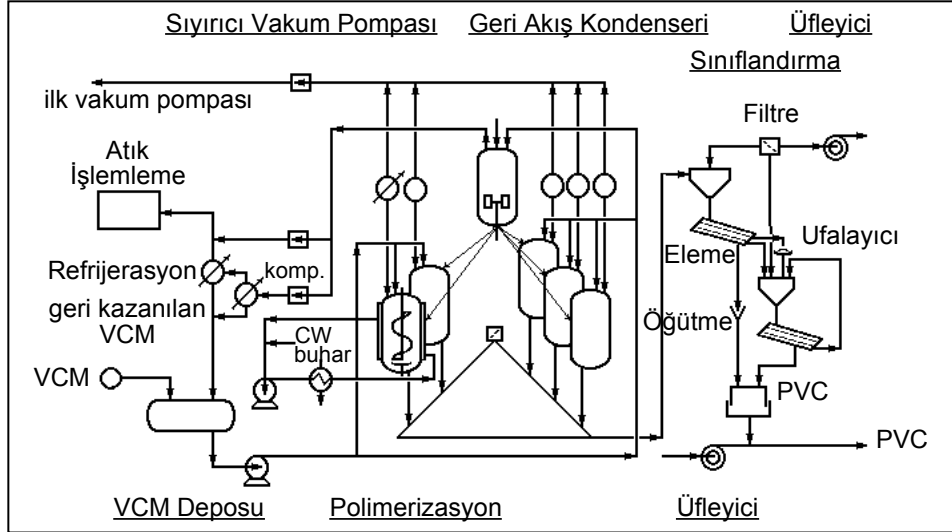
### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processng, November 1985, P.163 (Cosden Technology, Inc.),  
March 1991, p.121-192 (Lummus Crest Inc.).



# POLİVİNİL KLORÜR

(ATOCHEM)



## 1. UYGULAMA

Vinil klorür monomerden(VCM), iki-kademeli kütle polimerizasyonu ile polivinil klorür (PVC) üretilen bir süreçtir.

## 2. PROSESİN TANIMI

Polimerizasyon işlemi iki-kademede tamamlanır. Sıvı VCM filtreden geçirilerek dikey bir otoklavda bir başlatıcı (katalizör) ile ön-polimerizasyon işlemine girer. Otoklavda türbülent bir karıştırıcı sistem vardır. Çalışma basıncı ve karıştırma koşulları, ürünün tanecik büyüklüğü dağılımını kontrol eder. Bu kademede monomerin %12 si polivinil klorüre dönüşür; elde edilen ürüne "ana stok" denir.

Ana stok, dikey konumdaki ikinci otoklava alınır (post-polimerleştirici). Bu otoklavda, farklı hızlarda çalışan bir çift-karıştırma sistemi bulunur: (1) tabandan yükselen bir vida, (2) tabana yerleştirilmiş bir sıyırıcı.

Post-polimerizasyon "aşılardan" büyüdüğü kademedir. Polimerizasyon süresinin sonunda (VCM in % 80-85 inin dönüştüğü nokta), kalan monomer degas edilir,

sıkıştırılır ve distillenmeden besleme tankına geri-gönderilir. Elde edilen polimer pnömatik yolla sınıflandırmaya ve depolamaya yollarır.

Sınıflandırmadan (eleme) sonra, toplam ürünün %98 i Derece A dır. Kalan kısım öğütülür ve tekrar post-polimerleştiriciden çıkan ürüne karıştırılarak, yeniden sınıflandırmaya gönderilir; büyük bir kısmı Derece A ya uyar.

Fabrika bilgisayar programlarıyla kontrol edilir.

Bir ön-polimerizasyon otoklavı, beş adet post-polimerizasyon otoklavını besler. Komple bir V60 ünitesinde, bir adet 35 m<sup>3</sup> lük ön-polimerleştirici, beş adet 60 m<sup>3</sup> lük post-polimerleştirici bulunur; kapasitesi 126 000 t/yıl PVC dir

### 3. ÜRÜN

Genel amaçlı PVC üretilir; çalışma koşullarına bağlı olarak, reçinenin özellikleri değiştirilebilir. K değeri 50-75, toz yoğunluğu 0.50-0.68 g/cm<sup>3</sup>, porozitesi 8-40 cm<sup>3</sup>/phR, ortalama tanecik capı 50-200 mikron aralığında olabilir.

### 4. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

(1 Ton PVC için)

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| VCM, kg                             | 1 007 |
| Katalizör, \$                       | 10    |
| Elektrik, kWsa                      | 160   |
| Buhar (6 bar), kg                   | 350   |
| Soğutma suyu (0 °C), m <sup>3</sup> | 60    |

### 5. KURULU İŞLETMELER

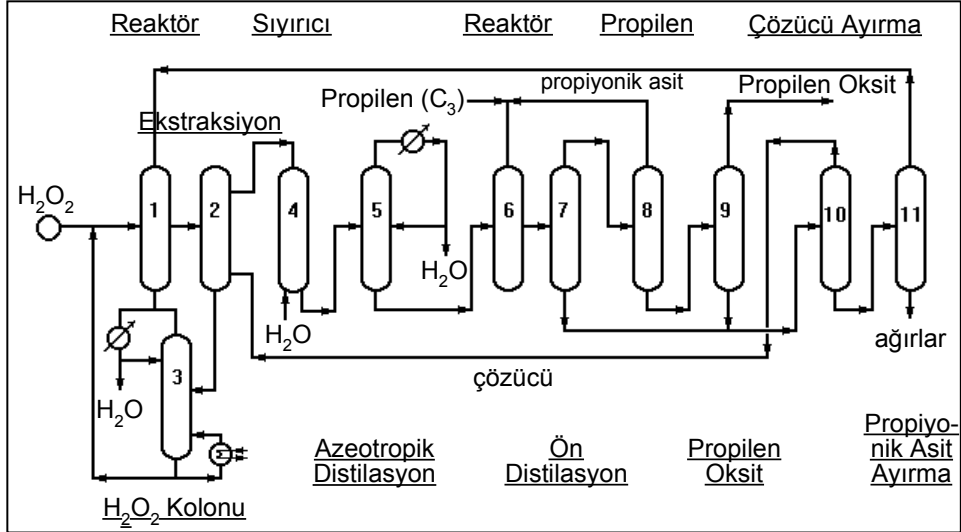
Atochem prosesi ile çalışan 18 lisans bulunmaktadır; toplam kapasiteleri 1500000 T/yıl dır.

### 6. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, March 1991, p.121-192 (Atochem, European Viniyl Corporation Inc., Süspansiyon, European Viniyl Corporation Inc., Emülsiyon).

## PROPİLEN OKSİT

(DEGUSSA/BAYER PROSESİ, BAYER AKTIENGELLSCHAFT)



### 1. UYGULAMA

Propilen ve hidrojen peroksitten elde edilen perpropiyonik asitten, propilenin ürettiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Sulu hidrojen peroksit birinci reaktöre(1) verilerek, sülfürik asitli ortamda propiyonik asitle reaksiyona sokulur. Reaksiyon karışımındaki perpropiyonik asit, inert bir organik çözücüyle ekstrakt edilerek ayrılır(2). Ekstraksiyondan çıkan sulu gaz ( $H_2SO_4$  ve fazla  $H_2O_2$  vardır), bir kolonda(3) konsantre edildir ve ilk reaktöre döndürülür. Organik faz suyla yıkanır(4), azeotropik distilasyonla(5) kurutulur.

Elde edilen perpropiyonik asit çözeltisi, ikinci reaktörde(6) propilenle reaksiyona girer. Oluşan propilen oksit, karışımın bir dizi fraksiyonlama işleminden geçirilmeyle elde edilir. Bunlar sırasıyla: ön-distilasyon(7), geri-dönen fazla propilenin ayrılması(8), propilen oksit ayırma(9), geri-dönen çözücünün ayrılması(10), geri-dönen propiyonik asitin ayrılması(11) işlemleridir.

Proses, Degussa ve Bayer A.G. işbirliğiyle geliştirilmiş ve bir pilotta birkaç yıl denenmiştir. Prosesin propilen seçiciliği %100 olduğundan, yan ürün oluşmaz. Klor, kalsiyum klorür ve klorlu yan ürünler bulunmadığından çevre kirliliği yönünden sorun yaratmaz. Prosesten çıkan su, kolaylıkla bir biyolojik arıtma sistemine verilir.

Prosesin güvenlik derecesi ve alınan önlemler, Alman hükümeti otoritelerince (BAM) incelenmiş ve izin belgesi alınmıştır.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

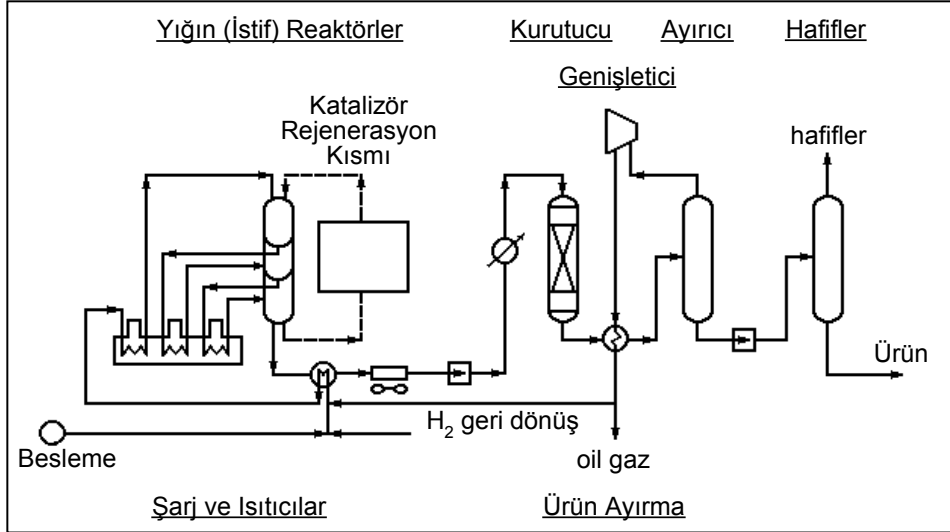
Çalışır durumda bir fabrika yoktur. 150 000 ton/yıl kapasiteli bir fabrika dizayn aşamasındadır (1985).

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.166 (Bayer Aktiengesellschaft); Erdöl und Kohle, P.507-524; Compendium 78/79.

## PROPİLEN VE BÜTİLENLER

(OLEFLEX, UOP INC.)



### 1. UYGULAMA

C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> Hafif parafinlerden, sürekli katalitik dehidrojenasyon reaksiyonuyla, karşılıklı olan mono-olefinlerin elde edildiği bir reaksiyondur.

### 2. PROSESİN TANIMI

Proses, UOP nin, hafif parafinlerin dehidrojenasyonunda kullanılan Pacol prosesinin bir uzantısıdır. Pacol prosesi, C<sub>6</sub> – C<sub>19</sub> seviyesindeki parafinlerden mono-olefinlerin üretildiği, sürekli bir sabit-yataklı katalitik dehidrojenasyon prosesidir. UOP Oleflex prosesi, hafif parafinlerin işlenmesi için özel olarak dizayn edilmiştir. Proseste, yüksek aktiviteli ve seçici bir Pacol-tip katalizör ile, yüksek-oktanlı benzin üretiminde uygulanan UOP katalizör rejenerasyon teknolojisi birarada kullanılır.

UOP Oleflex prosesi, propandan propilen, isobütandan isobütilen, n-bütandan n-büten, pentan ve isopentandan amilenler ve isoamilen elde edilmesinde uygulanmaktadır. Karışık C<sub>4</sub> lerle de çalışılabilir. Prosesten alınan ürünler %89

propilen (propandan), %81-84 bütanler (n-bütandan), %91-92 isobüten (isobütandan) dolayındadır.

C<sub>4</sub> karışımıyla çalışıldığında, istenilen ağırlıklı ürüne göre Oleflex prosesi, UOP nin diğer bazı prosesleriyle bağlantılı olarak çalışabilir. Bu prosesler: n-bütanın isobütana izomerizasyonunu sağlayan UOP Bütamer prosesi; yüksek-safılıkta bütülenlerin elde edildiği UOP C<sub>4</sub> Oleflex prosesi; yüksek-oktanlı motor yakıtı alkilatların üretiminde kullanılan UOP IIF Alkilasyon prosesi; benzin üretiminde katalitik kondensasyon; distilat veya petrokimyasal olefinler; MTBE üretiminde uygulanan Huels MTBE prosesidir.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

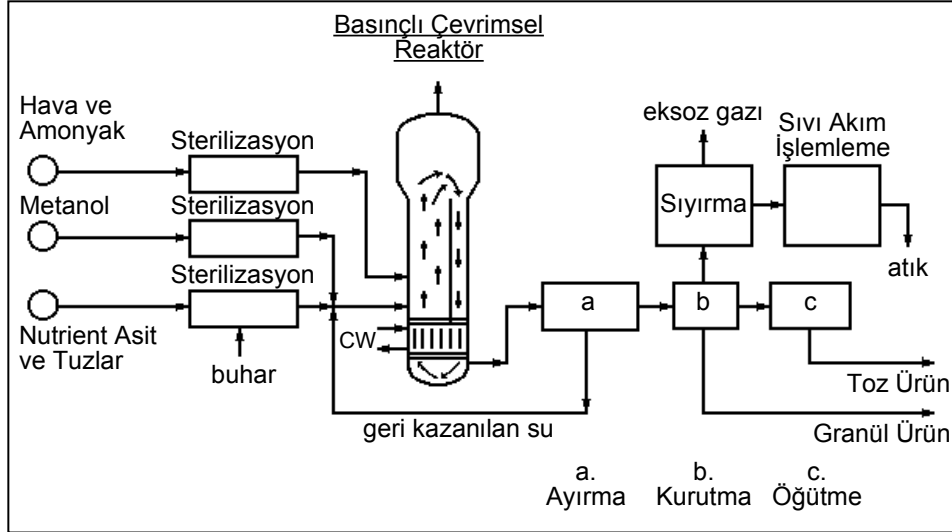
Çalışır durumda veya dizayn aşamasında olan UOP Oleflex prosesinin uygulandığı çeşitli fabrikalar bulunmaktadır. Halen 17 Pacol ünitesi çalışır haldedir, 5 fabrika da dizayn veya kurulma safhasındadır. Sürekli katalizör rejenerasyon teknolojisinin kullanıldığı 60 ünite (UOP Sürekli Platforming prosesi) vardır; 20 ünite de kurulma safhasındadır (1985 sonu).

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.165 (UOP Inc.); March 1991, p. 121-192 (ABB Lummus Crest, Inc.); Energy Progress, V.4, No.3, PP.186- 191, September 1984.

## PROTEİN SENTEZİ

(IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC)



### 1. UYGULAMA

Metanolün fermantasyonuyla proteinin elde edildiği sürekli bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Hava, amonyak, metanol ve diğer az miktardaki inorganik gıda sterilize edilir ve büyük bir basınçlı çevrimsel fermentere gönderilir. Fermenteri, ICI Agricultural Division (İngiltere) dizayn etmiştir; yekpare bir kazandır. Mikroorganizmalar, metilofilus metilotrofus soyundandır; fermenterdeki konsantrasyonu, sirküle eden kültürle devamlı 30 g/l de tutulur. Fermenterden çıkan madde çökeltme (globlaşma) ve ayırma kısımlarından geçerek suyun büyük bir kısmı uzaklaştırılır; bu su fermentere geri-döndürülür. Mühendislikteki gelişmelerle, sürekli fermantasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve fermenterde sadece istenilen mikroorganizmaların bulunması sağlanmıştır.

Suyunun çoğu ayrılan akım, püskürtmeyle kurutma işlemine girer. Kurutulan ürün, granüler şekildedir ve tavuk yemi olarak kullanılır. Bu ürünün bir kısmı öğütüle-

rek ince toz haline getirilir ve süspansiyon özellik kazandırılarak küçükbaş hayvanlarda süt yerine besin olarak kullanılır.

PRUTEEN (hayvan yemi) çok konsantre, enerjice-zengin, yanması yüksek olan bir protein kaynağıdır; içinde %70 ten fazla protein bulunur. Amino asitler lysin ve metionin içerir; canlı organizmalardan elde edilir ve sağlıklı büyüme için gerekli tüm elementlere sahiptir. Tavuk yemi, domuz ve balık dietlerinde soya veya balık eti yerine kullanıldığında, daha iyi bir performans gözlenir.

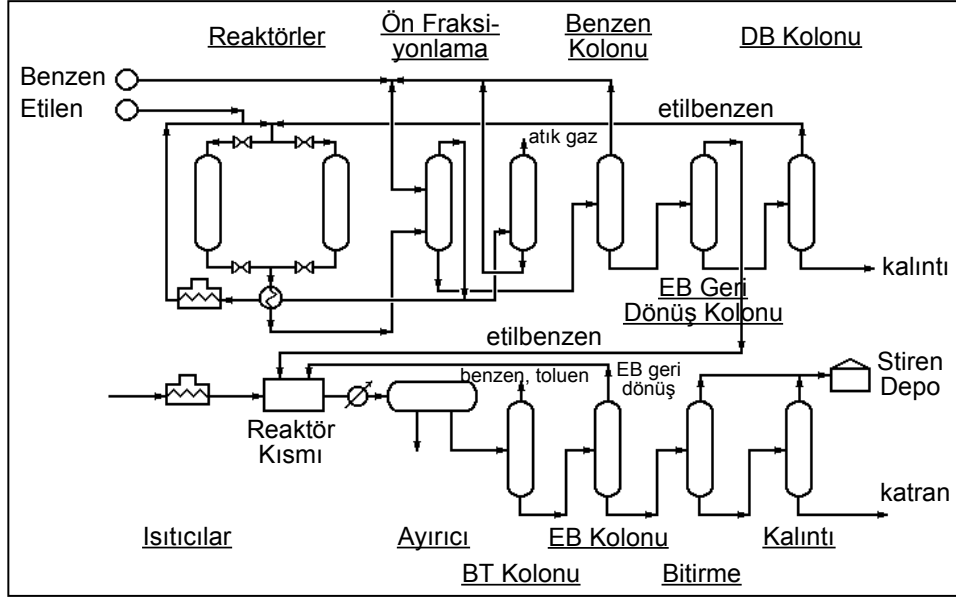
### **3. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, p.167 (Imperial Chemical Ind.PLC).



## STİREN

(COSDEN/BADGER, THE BADGER COMPANY, INC.)



### 1. UYGULAMA

Benzenden, alkilasyon reaksiyonuyla etilbenzen ve etilbenzenden de dehidrojenasyonla stirenin elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Benzen ve etilen, geri-dönen etilbenzenin de bulunduğu bir reaktörde, heterojen bir katalizörle reaksiyona sokulur. Reaktör çıkışı, bir ön-fraksiyonlama kolonunda reaksiyona girmemiş benzenden ayrılır ve dipten, ham etilbenzen distilasyon sistemine geçer. Tepeden çıkan benzen reaktöre döner. Distilasyon ünitesinde ham etilbenzen karışımındaki benzen, etilbenzen ve ağırlar birbirinden ayrılır. Ağırlar tekrar distillenerek, çeklen polietilbenzen reaktöre döndürülür. Elde edilen etilbenzenin saflığı, polimerizasyon-saflıkla stiren üretimine uygun seviyededir.

Stiren üretimi bölümünde, taze etilbenzen, geri-dönen etilbenzen ve aşırı-ısınmış buhar, katalizör içinde bulunan dehidrojenasyon reaktörüne alınır. Verimi kontrol eden etkili değişkenler, reaksiyon basıncı ve sıcaklıktır.

Stiren monomerinin elde edildiği bölümde üç kolon bulunur. Dehidrojenasyon reaktöründe krakingle oluşan az miktardaki benzen ve toluen birinci kolonda uzaklaştırılır ve etilbenzen sistemine döndürülür. İkinci kolonda stirenden, reaktöre beslenen etilbenzen ayrılır; burada yüksek-verimli bir kolon kullanılır. Bitirme kolonu adı verilen üçüncü kolonda stiren monomeri, işlemler sırasında meydana gelen az miktardaki katran ve polimerden temizlenir. Distilasyonlarda, polimer oluşumunu en aza indirmek amacıyla kükürtsüz bir inhibitör kullanılır. Çevreyi kirletecek akımlar yoktur.

### **3. KURULU İŞLETMELER**

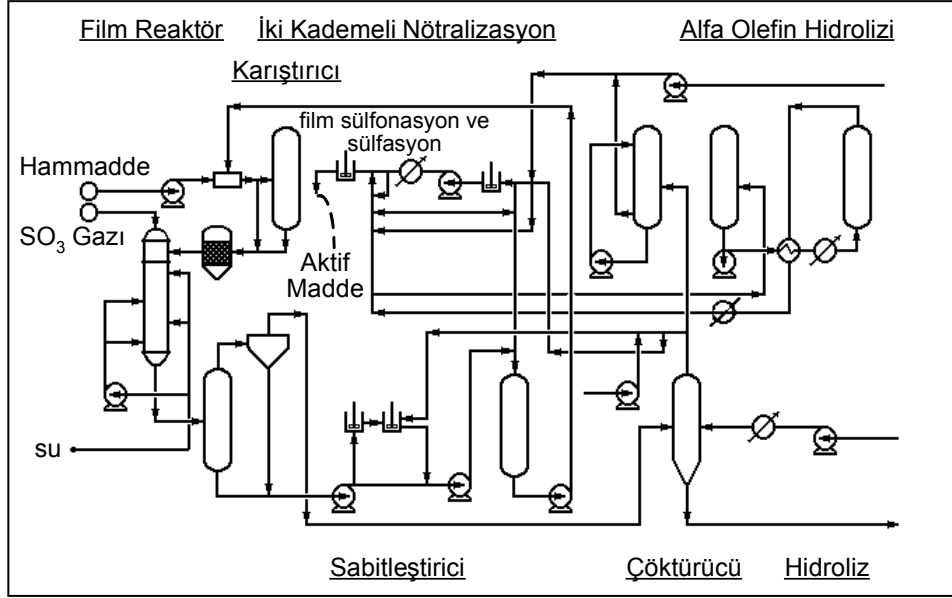
Etilbenzenden stiren üretiminin yapıldığı 32 fabrika bulunmaktadır. Bunların kapasiteleri 32 000-455 000 ton/yıl arasında değişir.

### **4. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.168 (The Badger Company, Inc.)  
P.169 (Monsanto/Lummus Crest), March 1991, p. 123-192 (Monsanto Co. and ABB Lummus Crest Inc.).

## SÜLFONASYON

(BALLESTRA S.P.A.)



### 1. UYGULAMA

Deterjan alkilatlar, fatty alkoller, etoksilatlanmış alkoller, alfa-olefinler gibi bileşiklerden, SO<sub>3</sub> ile sürekli sülfonasyon ve sülfasyon reaksiyonuyla sülfonatların elde edildiği bir prosestir. Proses, deterjan endüstrisindeki çok-tüplü film reaktör esasına dayanır.

### 2. PROSESİN TANIMI

Ballestra çok-tüplü film reaktörü en iyi kalitede sülfolanmış ürünler verir. Bu prosesle, çok sayıda sülfolanmış anyonik yüzey aktif maddeler (alkil-benzen ve alfa-olefinler dahil) ve metilester- sülfonatlar üretilebilir.

Az sayıdaki bazik sülfolanmış ürünün, değişik bazlarla nötralizasyonu yoluyla çok sayıda değişik ürün elde edilir. Ürünler farklı konsantrasyonlara seyreltilir; inorganik tuzlar, kalınlaştırıcılar, berraklaştırıcı veya opaklaştırıcılar, koruyucular gibi dolgu maddeleri ilavesiyle geniş bir spektruma yayılabilir.

### **3. EKONOMİK DURUM**

3 000 kg/saat kapasiteli ve %100 lük aktif madde üretimi için gerekli yatırım, yaklaşık 1 600 000 \$ dolayındadır (gaz SO<sub>2</sub> üretimi dahil).

### **4. KURULU İŞLETMELER**

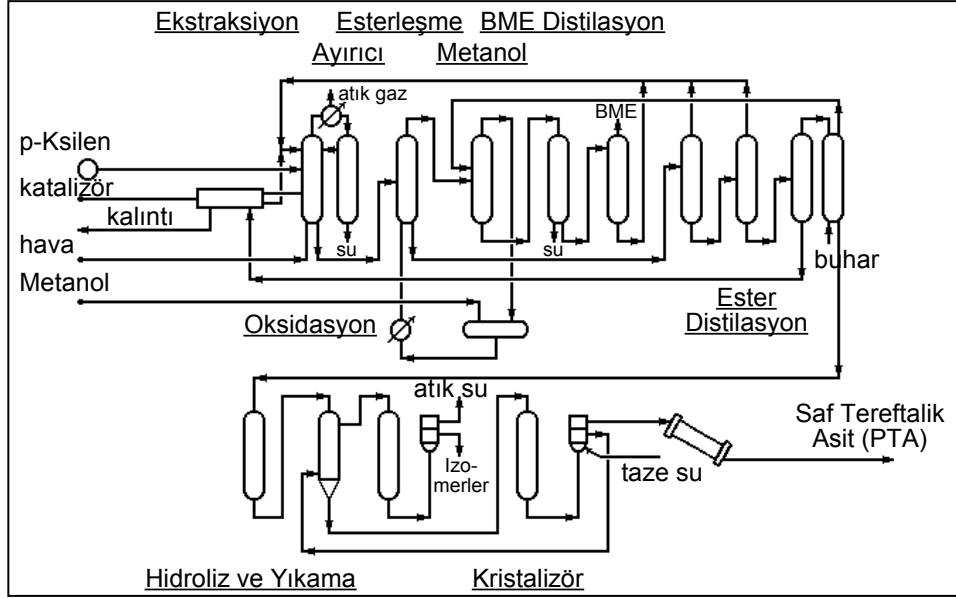
Film sülfonasyon sistemiyle çalışan, dünyada 50 den fazla işletme vardır (1985).

### **5. REFERANSLAR**

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.170 (Ballestra S.P.A.); Synthetic Detergents, Leonard Hill Books; ISF, AOCS Congress, April 1980, Natural Fatty Alcohols, A Review of Production and Processing Technology.

## TEREFTALİK ASİT

(DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT)



### 1. UYGULAMA

p-Ksilen ve metanolden, oksidasyon, esterifikasyon ve hidroliz reaksiyonlarıyla fiber-safılıkta tereftalik asitin elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

Prosesin ilk kısımları, Dynamit Nobel'in çok iyi bilinen DMT (dimetiltereftalat) prosesiyle aynıdır; p-ksilen ve p-metil toluatın oksidasyonu, oksidatın esterifikasyonu, ham ester distilasyonla p-metil toluat fraksiyonu ile tereftalik aldehit ester zengin bir fraksiyona ayrılması, bu fraksiyonların oksidasyona geri döndürülmesi, kalıntı bir fraksiyonun ve ham DMT nin elde edilmesi. Ham DMT 250-280 °C de hidrolizlenir ve oluşan saf tereftalik asit (PTA) ayrılır.

### 3. YATIRIM

150 000 ton/yıl kapasiteli fabrika için, kompresör istasyonu, atık gazları tutan aktif karbon absorpsiyon ünitesi, sıcak yağ ısıtma sistemi ve katalizör rejenerasyon birimi dahil, aşağıdaki değerler verilmiştir.

(Batı Almanya kaynaklı, Eylül 1985)

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| Cihaz (FOB) ve mühendislik, DM | 135 x 10 <sup>6</sup> |
| İnşaat mühendisliği, DM        | 13 x 10 <sup>6</sup>  |
| İnşaat işleri, DM              | 22 x 10 <sup>6</sup>  |
| Toplam, DM                     | 170 x 10 <sup>6</sup> |

### 4. HAM MADDELER VE YARDIMCI MADDELER

1 kg saf ürün için

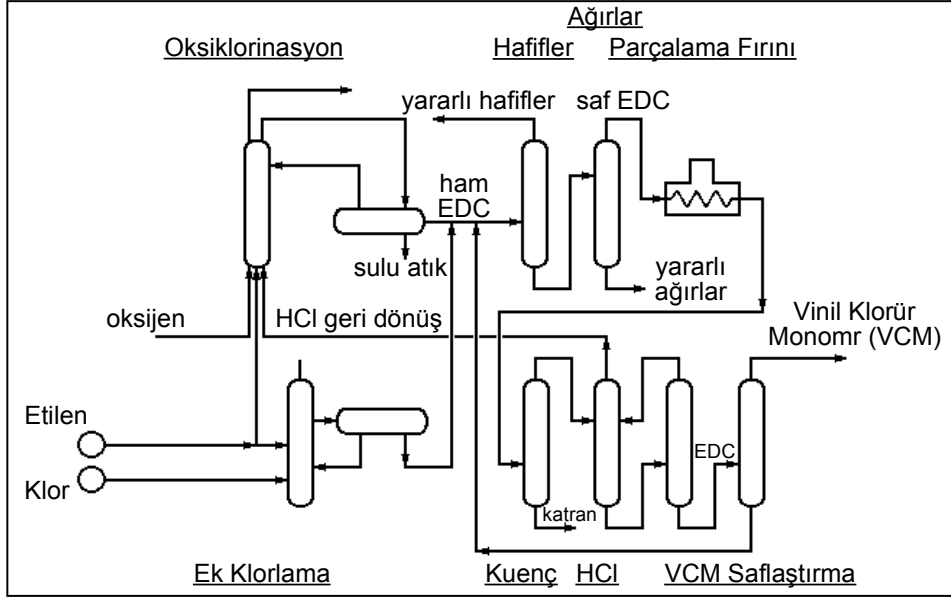
|                      |      |
|----------------------|------|
| p-Ksilen, kg         | 0.75 |
| Metanol, takviye, kg | 0.05 |
| Asetik asit, kg      | 0    |
| Buhar, kg            | 0    |
| Yakıt, MJ            | 4.2  |
| Elektrik, kWsa       | 0.52 |

### 5. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, September 1985, P.171 (Dynamit Nobel Aktiengesellschaft).

## VİNİL KLORÜR

(PPG INDUSTRIES, INC.)



### 1. UYGULAMA

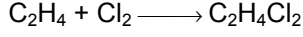
Etilen, oksijen, klor ve hidrojen klorürden, oksiklorlama ve klorlama reaksiyonlarıyla vinil klorür monomerinin elde edildiği bir prosestir.

### 2. PROSESİN TANIMI

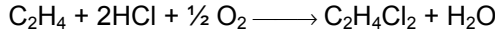
Proseste sadece vinil klorür monomeri (VCM) elde edilmek istendiğinde etilen diklorürün (EDC) parçalanmasıyla üretilen tüm hidrojen klorür (HCl), oksiklorinasyon ünitesine geri-gönderilir; bu durumda, dışardan HCl beslemesine gerek olmaz (dengelenmiş-integre-VCM fabrikası). Koşullar değiştirilerek EDC ve HCl, veya bunlardan birinin üretimi de yapılabilir. Proses, gerektiğinde dışardan hidrojen klorür beslemesine olanak verecek şekilde dizayn edilmiştir.

Dengelenmiş-integre sistemde EDC hem doğrudan klorlama, hem de oksiklorinasyon ünitelerinde üretilir.

Doğrudan klorlamada ünitesinde, klor ve etilen sıvı fazda katılma reaksiyonuyla EDC verirler.



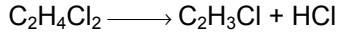
Oksiklorlama ünitesinde, etilen, oksijen ve HCl in gaz fazında, bir PPG- katalizör sistemiyle oluşan reaksiyonunda, EDC meydana gelir.



Reaksiyon ısısı, yüksek-basınçlı buhar üretiminde geri-kazanılır ve prosesin diğer kısımlarında kullanılır.

Oksijen kullanılması, dizayn ve maddelerin akıllıca seçilmiş olması nedenlerinden, oksiklorlama ünitesi'nin çalışma faktörü yüksektir; yüksek verim, orta basınçlardaki basit bir kondensasyon sistemiyle elde edildiğinden, korozyon olayıyla karşılaşmaz. Oksiklorlama ve doğrudan klorlama ünitelerinden çıkan ham EDC, krakinden geri-döndürülen EDC ile birleşir ve distilasyonla saflaştırılır.

Saf EDC nin yüksek sıcaklıkta ısıl-parçalanmasıyla vinil klorür monomer elde edilir.



Parçalama işleminden çıkan akım soğutulur (quenched), HCl ayrılır ve oksiklorlamaya döndürülür. VCM reaksiyona girmemiş EDC den ayrılır ve EDC tekrar saflaştırma ünitesine gönderilir. Elde edilen VCM, polimerizasyon-safılık derecesindedir.

Proses, az insan gücü, yüksek verim ve yüksek çalışma faktörü içerecek şekilde dizayn edilmiştir. Çok saf VCM elde edilmesi yanında korozyon sorununun olmayışı, katalizör fiyatının düşüklüğü, koklaşmanın azlığı ve bakım masrafının düşük olması da prosesin diğer önemli özellikleridir.

### 3. KURULU İŞLETMELER

PPG Prosesi ile çalışan U.S.A., Japonya ve Avrupa'daki fabrikaların toplam kapasiteleli 2.6 milyon ton/yıl EDC ve 1.6 milyon ton/yıl VCM dir.

### 4. REFERANSLAR

Hydrocarbon Processing, November 1985, P.174 (PPG Industries, Inc.), March 1991, p. 123-192 (PPG Industries, Inc., Europeans Vinyls Corp., Inc.).