

# **BÖLÜM 2**

# **RAFİNASYON ÜRÜNLERİ**

## 2.2 Petrokimyasalların öncüleri

Petrokimyasallar (bazen petkimya olarak kısaltılır) petrolün rafine edilmesiyle elde edilen kimyasal ürünlerdir. Petrolden üretilen bazı kimyasal bileşikler, kömür veya doğal gaz gibi diğer fosil yakıtlardan veya mısır, palmiye meyvesi veya şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan da elde edilir.

Petrokimya endüstrisi, nafta, doğal gaz ve etan gibi ham maddeleri, esas olarak olefinler (etilen, propilen, bütadien) ve aromatikler (benzen, toluen, ksilen) gibi temel kimyasal yapı taşlarına dönüştürür. Bu temel maddeler, kraking veya rafinasyon yoluyla üretilir ve 480 milyar ABD dolarının üzerinde değere sahip küresel bir pazara sahiptir.

Arz ve talep dengesine göre, petrokimyasal madde üretiminde çeşitlilik değişmektedir. Üretimdeki en büyük problem, kullanılacak madde ve malzeme fiyatlarıdır. Bunun için, mümkün olduğunca maliyeti düşürecek madde ve malzemelerin kullanılması tercih edilir. Çizelge 2.1'de petrokimyasalların öncüleri olan olefin ve aromatiklerin ayrılması için gerekli «Unit operasyonlar» gösterilmiştir.

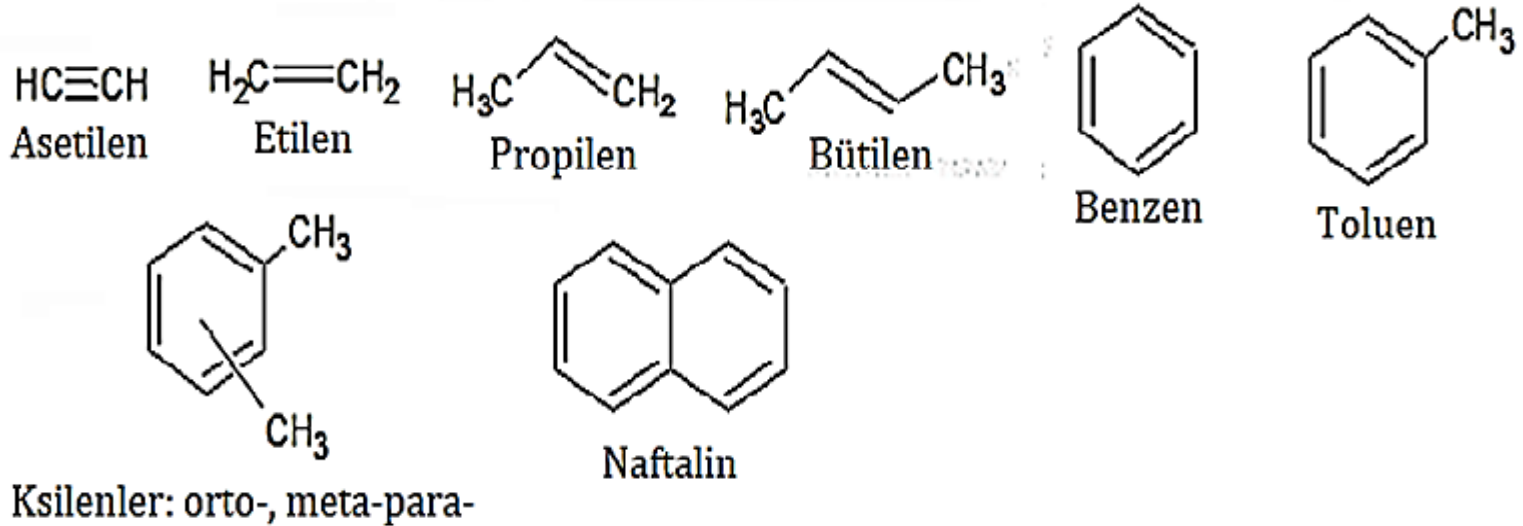
**Çizelge 2.1. Petrokimyasalların öncüleri olan olefinlerin ve aromatiklerin ayrılması için yapılan Unit Operasyonlar**

Unit Operasyonlar (Fiziksel İşlemler)	Temel Aldığı Farklılık	Ürün
<b>Buhar-sıvı</b>		
Destilasyon	Buhar basıncı	Etandan etilen
Ekstraktif destilasyon	Polarizlenme	Bütandan n-büten
Azeotropik destilasyon	Polarizlenme	Aromatiklerden toluen
Absorpsiyon	Çözünürlük	Metandan etan
<b>Sıvı-Sıvı</b>		
Çözücü ekstraksiyonu	Çözünürlük	Alifatiklerden benzen
<b>Sıvı-Katı</b>		
Kristallendirme	Erime noktası	Ksilenlerden p-ksilen
Ekstraktif Kristallendirme	*Clatrate oluşumu	Hidrokarbonlardan n-alkanlar
Enkapsülasyon (korumaya alma)	*Clatrate oluşumu	Ksilenlerden m-ksilen
Moleküler Elekler üzerinde Adsorpsiyon	Yüzey veya gözenek adsorpsiyonu	izoolkanlardan n-alkanlar
<b>Buhar-Katı</b>		
Moleküler Elekler üzerinde Adsorpsiyon	Yüzey veya gözenek adsorpsiyonu	Etandan etilen

\*Molekül boyutlarda ve şekilde gözenek içeren elek sistemi

Daha önceleri, petrokimyasalları elde etmek için çıkış maddesi olarak, asetilen kullanılmaktaydı. Asetilen, günümüzde petrokimya endüstrisindeki gelişmeler, elde edilmesi ve saklanması zor olması sebebiyle yerini etilen ve propilen gibi petrokimyasal öncü maddelere bırakmıştır. Petrokimya endüstrisinde bu öncü maddeler genellikle büyük moleküllerin parçalanması (kraking) yoluyla elde edilir. Etilen ve propilen halen LNG, nafta, gaz yağı, dizel yakıtı, etan, propan ve sıvılaştırılmış kömürden elde edilmektedir.

Geçmişte ve günümüzde kullanılan temel öncü maddeler şunlardır:

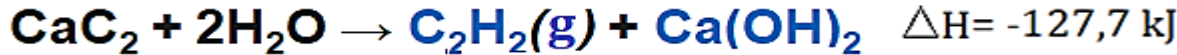
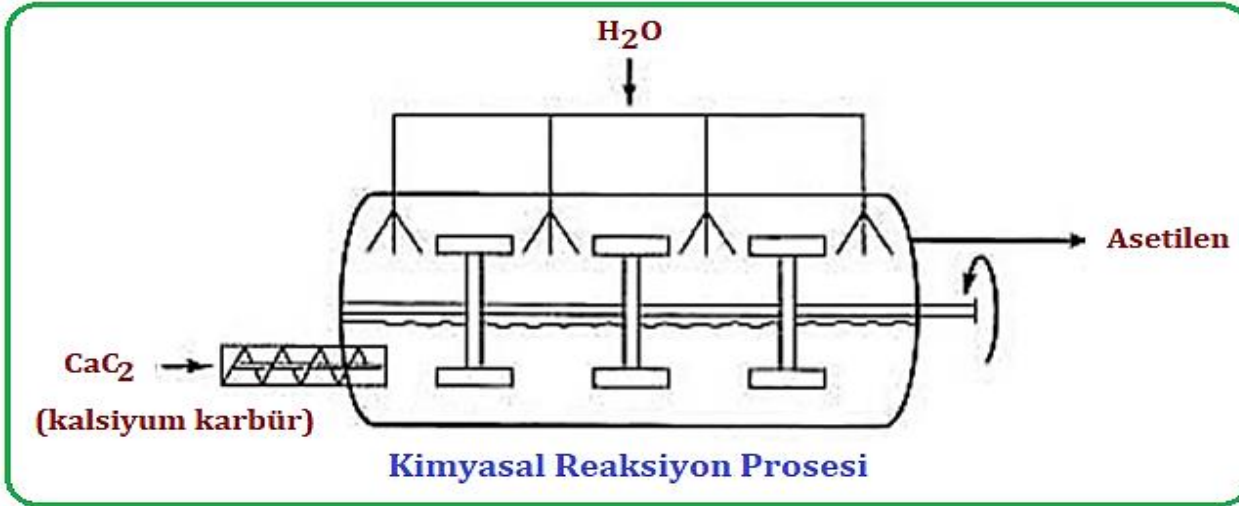


## ASETİLEN

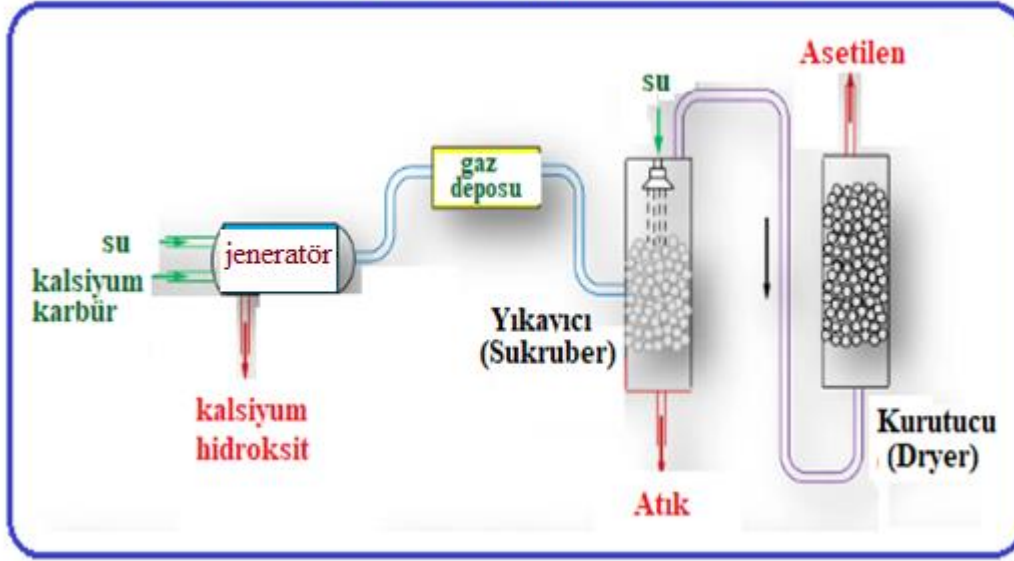
Oksijen ile birlikte yüksek sıcaklığın gerekli olduğu kaynak işlerinde, vinil klorür, akrilonitril, polivinilpirolidon, trikloroetilen ve asetik asit gibi pek çok endüstriyel kimyasalın üretilmesinde hammadde kaynağı olarak kullanılır.

### Üretim Yöntemleri:

Günümüze kadar asetilen kimyasal yöntemle üretilmekteydi (Sürekli ve kesikli karpit yöntemi) bu yöntemde, kalsiyum karbürün üzerine su dökülmesi sonucunda oluşan kimyasal reaksiyon ürünleri olan, sönmüş kireç ve asetilen gazı birbirinden ayrılarak asetilen gazı basınçlı bir tüpte toplanırdı. Bununla ilgili şekil ve reaksiyon aşağıda verilmiştir.



## Kalsiyum karbürden asetilen üretim prosesi akım-çizelgesi



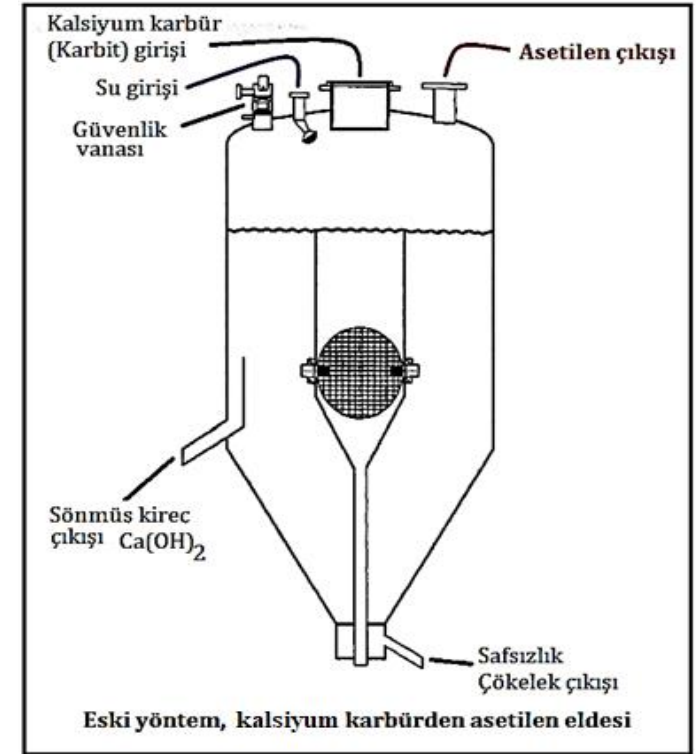
<https://www.slideshare.net/slideshow/lecture-7-acetylene-manufacturing-processes-pdf/272485998>

1. Proseste, kalsiyum karbür aşırı miktarda su ile etkileştirilir, reaksiyon sonunda asetilen gazı ortamdan alınır ve geriye %95 su içeren kalsiyum hidroksit (sönmüş kireç) çamuru kalır.
2. Proste, kalsiyum karbür ve su (1:1) eşit miktarda kullanılır. Karışımın ısıtılmasıyla su buharlaştırılır, asetilen gazı toplanır ve geride kuru kalsiyum hidroksit kalır (Reaksiyon sıcaklığı 150 °C'nin altında tutulmalı ve basınç 15 psi olmalıdır

(1 PSI = 0,06895 bar ve 15 PSI=1,03425 bar). Çünkü asetilen yüksek sıcaklıklarda benzene polimerleşebilir ya da bozunabilir. Hava ile karışımıyla oluşan bileşiklerin patlama riski de vardır.

Asetilenin kalsiyum karbürden elde edilmesinde iki yöntem uygulanmaktadır:

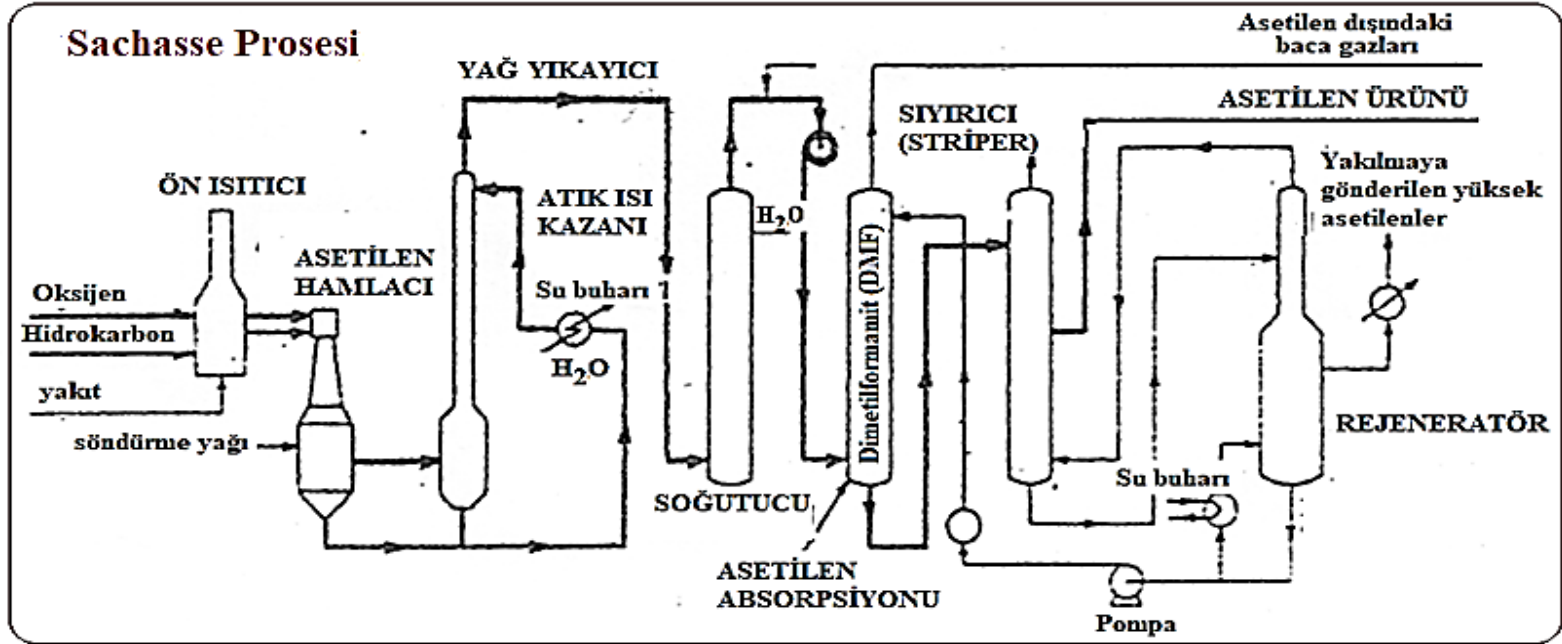
1. Islak proses
2. Kuru Proses



## Asetilen Üretimi için Modern ve Güncel Prosesler

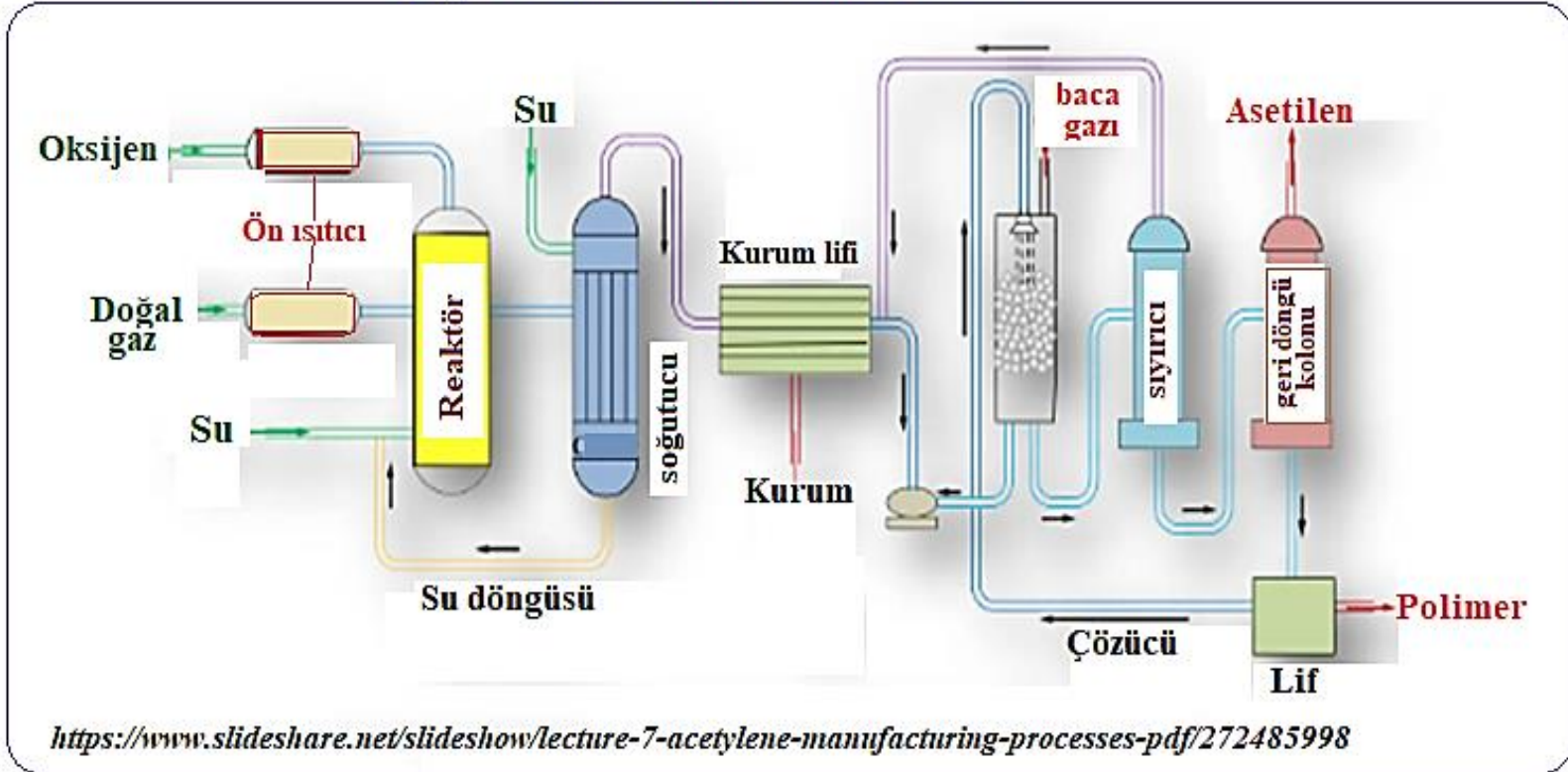
Günümüzde asetilen, doğal gaz, LPG, nafta, fuel oil, ham petrol gibi çeşitli hidrokarbon besleme stoklarının, yüksek sıcaklıklarda kraking edilmesiyle elde edilmektedir. Kraking için gerekli sıcaklık, besleme stroğnun oksijenle kısmi yükseltgenmesi yoluyla elde edilir. Union Carbide, Tennessee Eastman, Monsanto, American Cyanamide ve Rohm-Haas gibi dünyaca ünlü firmalar doğal gazın kısmi yükseltgenmesi prosesleriyle asetilen üretimi yapmaktadır..

Oluşan ısı, hidrokarbonun çoğunu asetilene dönüştürür. Su ile hızlı soğutmadan sonra, asetilen uygun bir çözücü içinde absorpsiyon-desorpsiyon yoluyla gaz akımından ayrılır. Bu işlem, hammadde olarak doğal gaz kullanılan Sachasse işlemi olarak bilinir. Bu yöntem ile ilgili prosesler aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



**Hidrokarbon vakıtlardan (metan) asetilen üretim prosesi için basitleştirilmiş akım çizelgesi**

## Doğal Gazdan Asetilen Üretim Prosesi



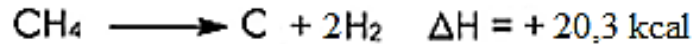
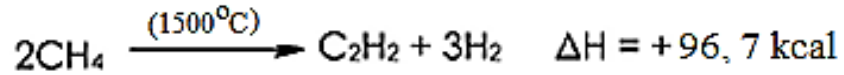
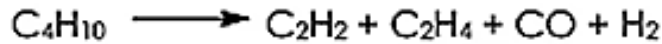
<https://www.slideshare.net/slideshow/lecture-7-acetylene-manufacturing-processes-pdf/272485998>

Proseste, doğal gaz (1 mol) ve düşük saflıkta oksijen (0,65 mol, %95) ayrı ayrı 510 °C'ye kadar önceden ısıtılır ve özel olarak tasarlanmış bir brülöre beslenir. Konvertör, üç bölümden oluşan dikey silindirik bir ünedir:

- Karıştırma bölümü
- Alev bölümü
- Söndürme bölümü

Karıştırma odasında oksijen ve metanın hızlı ve kapsamlı bir şekilde karıştırılmasının ardından, gazlar geri akışı veya patlamayı önlemek için tasarlanmış bir brülör bloğundaki açıklıktan alev odasına beslenir. Yanma ısısı, gazları 155 °C'ye kadar ısıtarak fazla metanın asetilene kreakingini sağlar. Kalma süresi 0,001 ila 0,01 saniyedir. Asetilenin bozunmasını önlemek için, gaz akımı, 38 °C'ye kadar hızlı bir şekilde soğutulur. Kuru ve soğutulmuş atık gazlar; %8 asetilen, %54 H<sub>2</sub>, %26 CO, %5 CH<sub>4</sub>, %4 CO<sub>2</sub> ve %3 N<sub>2</sub> ve daha yüksek oranda asetilen içerir. Bu gazlar, karbon siyahı kullanılarak %99,5 veya daha yüksek saflıkta asetilen üretilen bir filtreye gönderilir ayrılır ve saflaştırılır.

Proseste gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar:



## Proseste gerekleŒen iŒlemler aŒađıdaki gibi özetlenebilir:

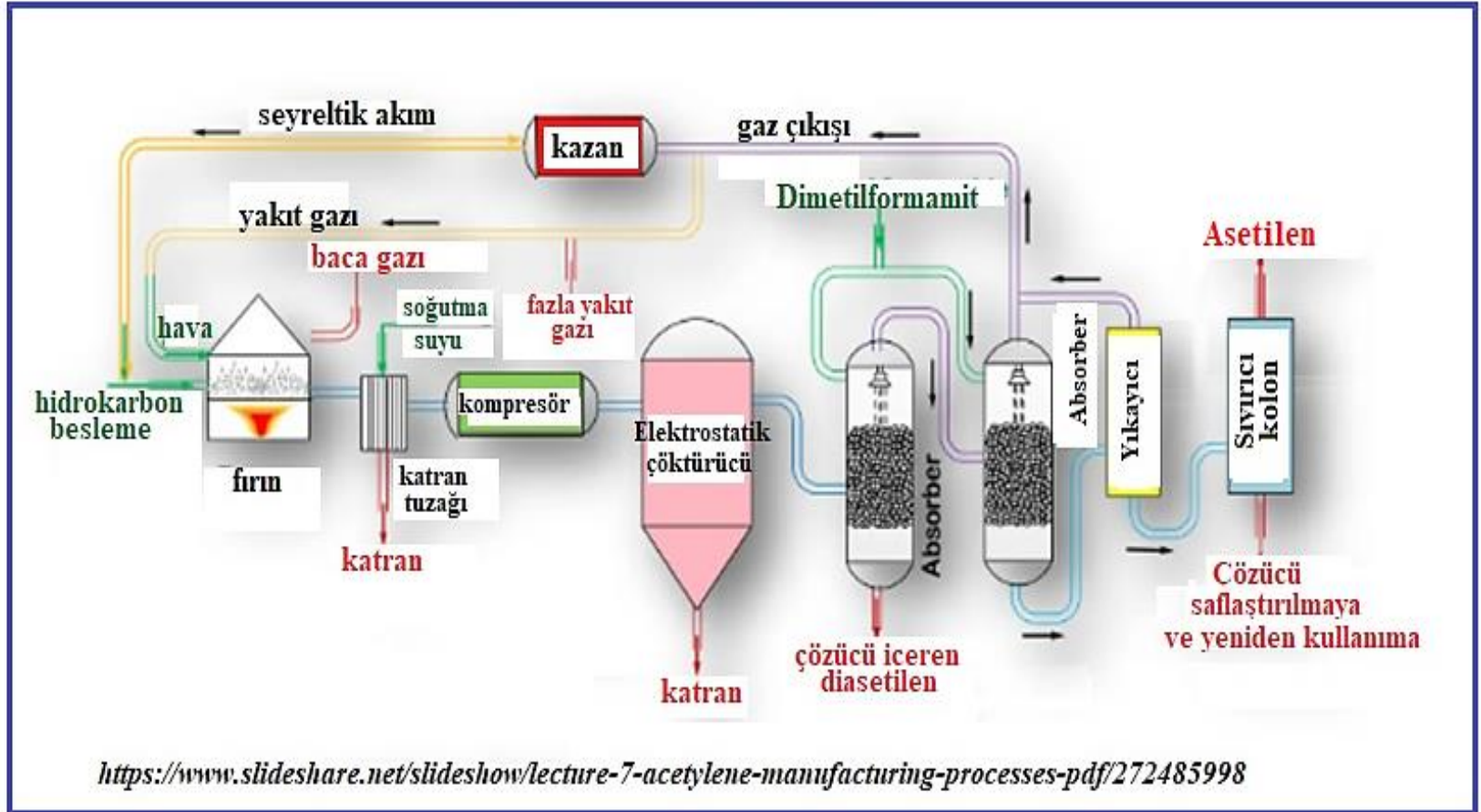
- i. Oksijen (%90-98 saflıkta) ve doğal gaz ayrı ayrı n-ısıtmaya uğratılır.
- ii. Bu iki sıcak gaz birleŒtirilerek bir brülöre veya 0,6:100 mol oranında oksijen-metan içeren bir konvertöre gönderilir. Kısmi yükseltgenme için kullanılan fırın veya brülör üç kısımdan oluŒur, karıŒtırma bölümü, alev veya kimyasal dnŒm alanı ve püskürtücüleri içeren yıkama bölümü.
- iii. Asetilen ve diğer gazlar, yıkama yağı veya su ile hızlı bir Œekilde 38 C'ye soğutulur. Bu karıŒım aŒađıdaki tipik bileŒime sahiptir.
- iv. OluŒan is bir karbon filtresi yardımıyla uzaklaŒtırılır.
- v. Temiz gazlar, 1,14 MPa (9,869 atm/10 bar) basınç altında sıkıŒtırılır
- vi. Asetilen dimetilformamit (DMF) gibi seçici bir zc içeren paket kolonda uzaklaŒtırılır. Karbondioksit asetilenin fraksiyonlandığı kolonun en st kısmından alınır.
- vii. Yüksek asetilenler (polimerler) ve su indirgenmiŒ basınçta ortamdan uzaklaŒtırılır, geride kalan zc tekrar sisteme verilerek kullanılır.

Proses sonunda elde edilen gazlar ve oranları aŒađıdaki çizelgede verilmiŒtir

GAZLAR	% ORAN
Asetilen	8,5
Hidrojen	57,0
Karbon monoksit	25,3
Karbon dioksit	3,7
Metan	4,0
Yüksek asetilenler	0,5
İnert gazlar	1,0

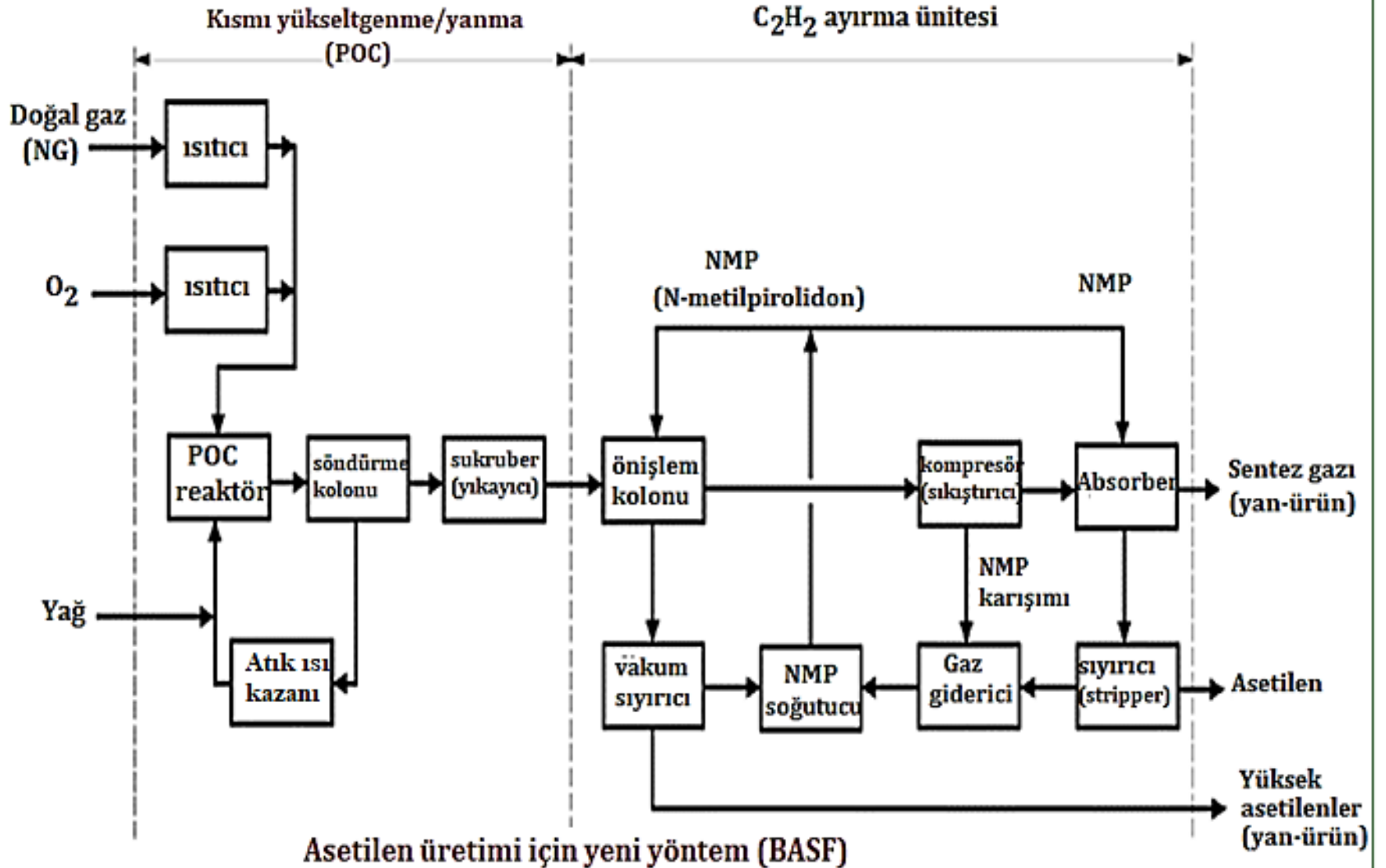
Bir diğ er proses, **Wulff Prosesidir**. Bu proste, besleme stođ u olarak kullanılan, etan, propan, bñtan ve etilen gibi doymuş veya doymamış hidrokarbonların ısılı bozunması ile asetilen elde edilmektedir. Proses basamakları ařađ ıdaki şekilde gñsterilmiřtir.

### Wulff Prosesiyle Asetilen Üretimi



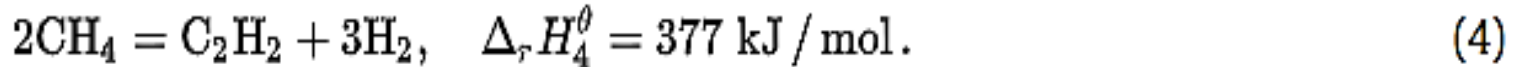
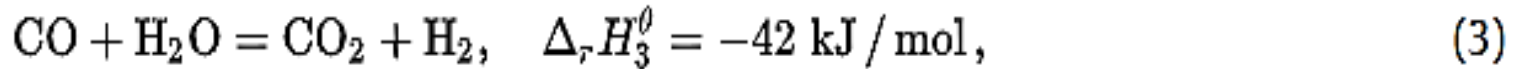
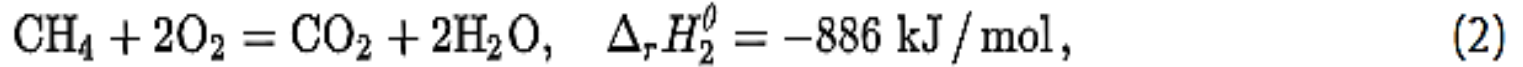
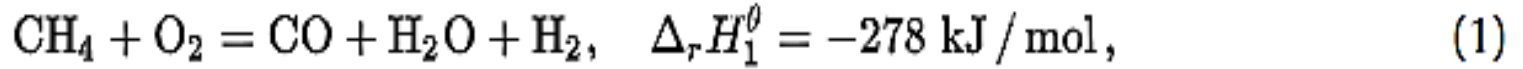
Asetilen elde etmek için bir diğ er proses, **Wulff prosesidir**. Bu proseste, hidrokarbon besleme stoğ u olarak metan, etan, propan, bütan ve etilen gibi hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Kraking iş lemi, üç gen şeklinde refrakter tuğ lalar iç eren Wulff fırınında gerç ekleş ir. Hidrokarbon besleme stoğ u fırına gönderilmeden önce buhar ile 1:8 oranında seyreltilir ve bir vakum pompası ile vakum yapılarak basıncın düş mesi sağ lanır. Fırın toplam 4 dakika ç alıştırılır, fırın gaz akımı olmadan 1 dakika ç alıştırılır ve daha sonra gaz akımı beslenir ve 1 dakika fırın sıcaklığ ına maruz bırakılır. Besleme akımı, fırında 1315 °C'de 0,03 saniye zaman süresince bekletir. Krakinge uğ ramış gaz akımı fırından ayrıldığ ında sıcaklığ ı yaklaşık 370 °C'dir. Krakinge uğ ratılan soğ uk gaz akımı daha sonra soğ utma bölü müne gelir, burada su püskürtülerek daha da soğ utulur. Buradan, katran kapanına gönderilerek, iç indeki buhar ve ç eşitli katranımsı kalıntılar uzaklaştırılır. Daha sonra atmosfer basıncında sıkıştırılır, fazla gazlar uzaklaştırıldıktan sonra elektrostatik ç öktürücüye gönderilir, buradan ç ıkan gaz akımı, DMF (dimetil formamit) iç eren 1. absorbere gönderilir, burada genellikle ç özücü oranı ve sıcaklık iyi ayarlandığ ında; asetilen, diasetilenden ayrılır. Ancak ç ok küçük miktarlarda etilen, CO<sub>2</sub>, yüksek asetilenler de absorbe olur. Bu safsızlıklar da ikinci bir absorpsiyon kolonunda uzaklaştırılır. 2. Absorpsiyon kolonundan ç ıkan gaz akımı, yıkanır bir sıyırıcıda, ç özücü asetilen gaz akımından ayrılır ve asetilen gazı sıkıştırılarak saklanır.

Asetilen iç ermeyen atık gazların çoğ u, buhar kazanları iç in yakıt olarak, yanma odası ısıtması gibi ç eşitli ısı değ iştiricilerde kullanılır.



Ahntılanan kaynak: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319907001541>

**POC reaktöründe doğal gazın POC'si sırasındaki temel reaksiyonlar:**



### **Asetilen sentezindeki temel değişkenler**

**Reaksiyon sıcaklığı (K):** 1770 (1500 °C)

**1 ton Asetilen üretmek için gerekli hammaddeler:**

**Methane (ton)** 4.02

**Oksijen (ton)** 5.53

**Dönüşüm(%)**

**Metan** 90.51

**Oksijen** 99.12

### **Ürün Derişimleri**

**(Reaktör Çıkışı) (% mol)**

**Asetilen** 7.91

**Metan** 4.42

**Karbon dioksit** 3.93

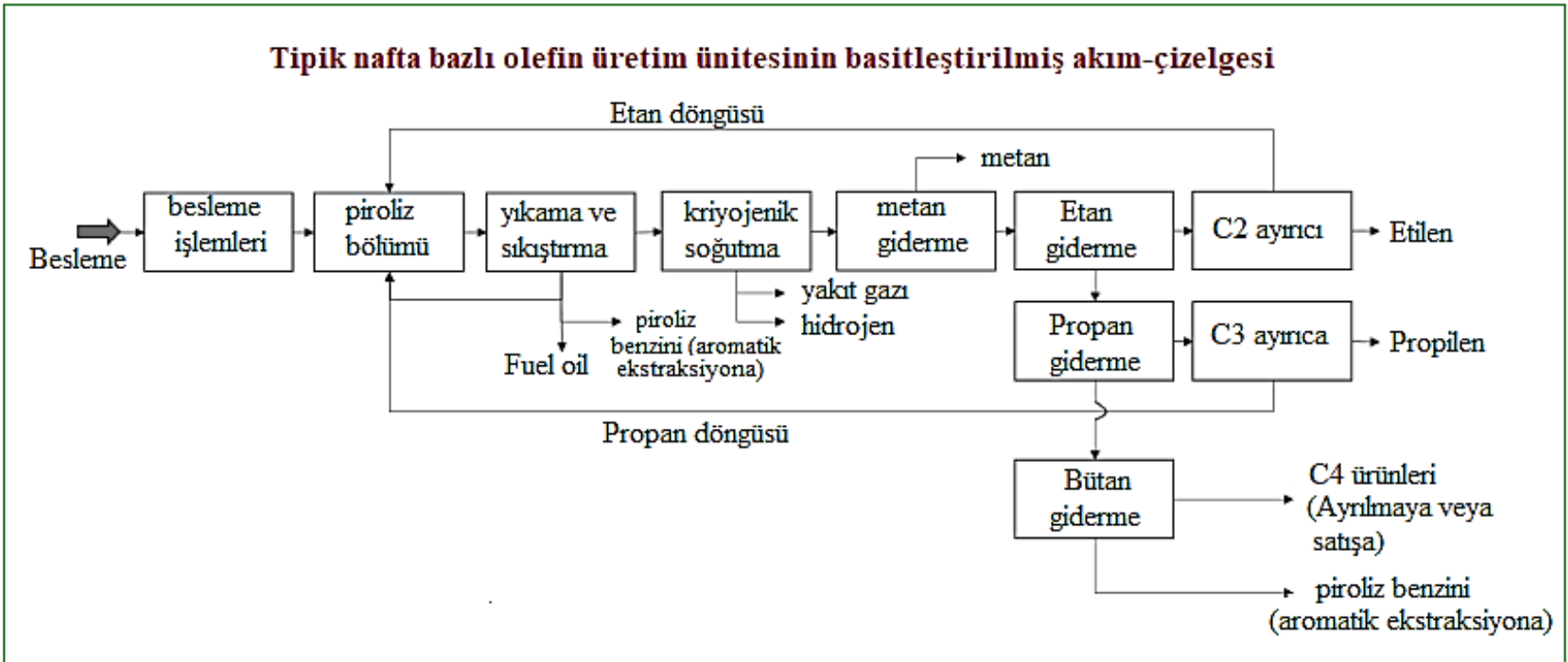
**Hidrojen** 54.73

**Karbon monoksit** 26.06

**Eten** 0.30

**Asetilen verimi (%)** 31.92

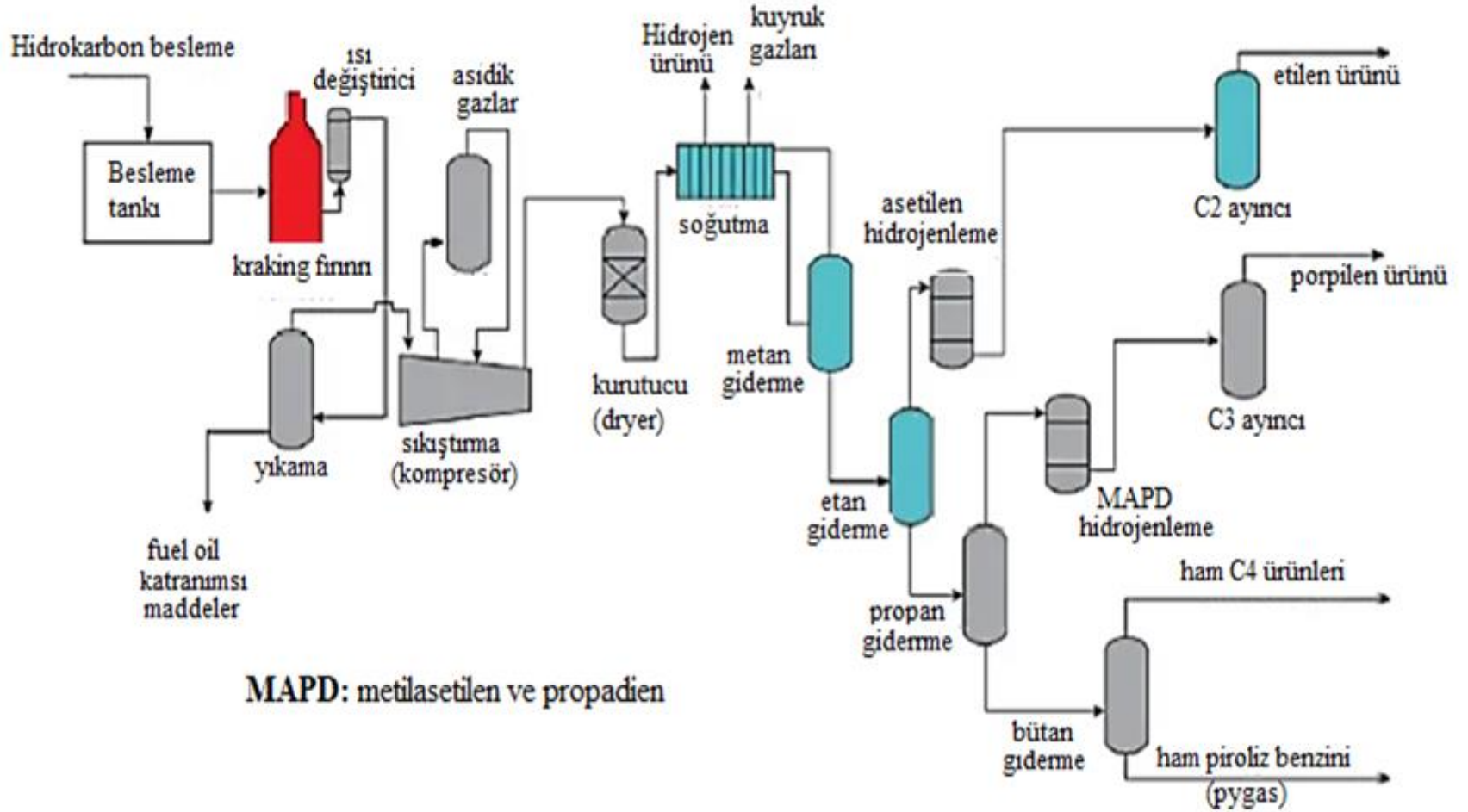
**Olefin kompleksleri:** Bu kompleksler ağırlıklı olarak etilen, propilen ve bütlenler gibi olefinler üretir. Buhar krakingi, olefinlerin üretimi için birincil teknolojidir, ancak dehidrojenleme ve metanolden olefinlere dönüşüm teknolojileri gibi diğer teknolojiler de ilgi görmektedir. Buhar krakingine dayalı bir olefin kompleksinde birincil ürün etilendir; diğer ürünler çok daha düşük miktarlarda oluşur. Bu kompleksler, bazen "tamamen entegre" olur; yani propilen, bütlenler ve hatta oluşan aromatiklerin tam geri kazanımına sahiptir. Diğerleri sadece etilen ve propileni geri kazanır ve sıvı ürünlerin geri kalanını geri kazanım için başkalarına satar. Hidrokarbonların buhar krakingini kullanan bir olefin kompleksi için örnek proses şekilde görülmektedir.



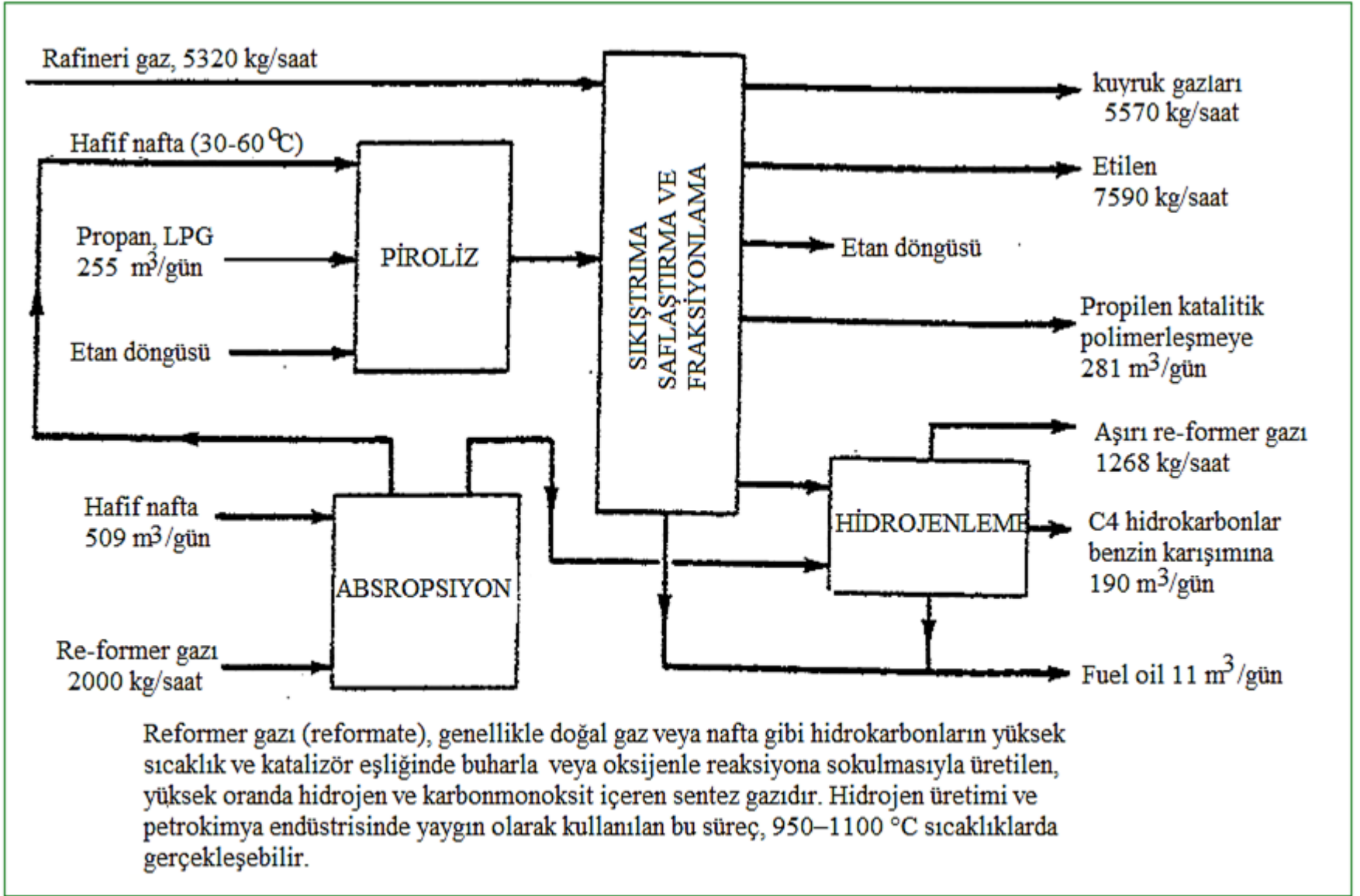
## Etilen (Eten)

Petrokimya endüstrisinin en yüksek hacimli temel yapı taşıdır. Plastik, ambalaj ve kimyasal ara ürünlerin üretiminde kullanılır; küresel kapasitesi 225 milyon tonu aşmaktadır. Esas olarak etanın (ABD) veya naftanın (Avrupa/Asya) buharla krakingi yoluyla üretilen etilen, polietilen, etilen glikol ve stiren üretimini yönlendirir.

Etilen üretiminde etan, propan ve bütan da yer alır; bu üretim nafta ve gaz yağı kullanılarak yapılır. Tüm bu hidrokarbonlar yüksek sıcaklıkta buhar altında parçalanır. Buhar kraking yöntemiyle etilen en yüksek verimlilikle üretilir. 800-860 °C sıcaklıklarda, gaz veya buhara dönüşen hidrokarbonlar 1 saniyeden kısa bir süre içinde boş tüplerden geçirilir. Dışarı çıktıklarında ise hemen soğutulur. Etilenin, bu kaynaklardan üretilmesi ile ilgili prosese ait basitleştirilmiş akım çizelgesi Şekil 2.2 gösterilmiştir. İşlenecek ham madde, kraking işleminden önce inert bir gaz ile seyreltilir ve 925 °C'de 30-100 ms zaman aralığında bekletilerek bileşenlerine ayrılır. Sıcak gazlar, üzerine su püskürtülerek hızlıca soğutulur ve fraksiyonlanır. Proseste elde edilen ürünlerin bileşimi, uygulanan koşullara ve ham madde kaynağına göre farklılık gösterebilir. Şekil 2.3'de ise rafineri gazları ile hafif nafta karışımından başlıca etilen ve propilen elde edilmesi prosesi akım-çizelgesi görülmektedir.



Şekil 2.2 Hidrokarbon besleme stoklarından (Nafta vb.), buhar krakingi ile etilen ve diğer değerli yan ürünlerin (propilen, bütadien ve piroliz benzini (pygas) üretimi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi



**Şekil 2.3 Rafineri gazlarından (Metan, etan, propan, bütan, etilen ve hidrojen gaz karışımı) etilen ve propilen üretimi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi (Chem.Eng. and M.V Kellogg Co.)**

Proseste elde edilen gazların bileşimi aşağıda gösterilmiştir:

Metan %25, Hidrojen %19, Etan, %15, **Etilen %7**, Propan %12, **Propilen %6** ve geri kalanı N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, yüksek kaynayan hidrokarbonlar, bütan ve bütülen.

Naftanın, Şekil 2.3'deki prosesle mili saniye süresinde kraking edilmesiyle ise aşağıdaki ürünler elde edilebilmektedir:

Hidrojen %1,2, Metan %15,2, Asetilen %1,3, **Etilen %31,8**, Etan, %1,2, allen, propadien %1,2, **Propilen %11,6**, Bütadien %4,7, Propan %0,3, Bütülen %2,2 ve C5+ sıvıları %27,7.

## **Kullanım Alanları**

Polietilen, etilen oksit, vinil asetat, stiren, polistiren, PVC, etilen diklorür, polipropilen, etilen glikol, etil klorür, etilen klorohidrin, SBR (Stiren-bütadien lastiği), trikloroetilen ve polyester reçinelerinin üretiminde kullanılır. Son derece reaktif olan bu madde, polimerleşerek polietilen oluşturur. Etilenin zehirliliği (Toksisite) düşüktür ve yüksek derişimlerde kullanıldığında bilinç kaybına sebep olabilir. Yanıcı, renksiz ve kokusuzdur, yoğunluğu %0,97'dir. Gıda, içecek, metal ve sağlık alanlarında, lastik ve plastik endüstrilerinde ve ayrıca LNG sıvılaştırma tesislerinde dondurucu olarak kullanılır.

## Ekonomik Değerlendirme

Küresel etilen pazarının büyüklüğü 2019'da 166,520 milyon ABD doları ve tahmin dönemi boyunca %5,6'lık bir bileşik yıllık büyüme oranı göstererek 2027 yılına kadar 245,005 milyon ABD dolarına ulaşması bekleniyor. Asya Pasifik bölgesi, 2019'da %41,92'lik pazar payıyla etilen pazarda lider konumdaydı.

**2019 Değeri:** 166,52 Milyar ABD Doları

**2027 Tahmini Değeri:** 245,01 Milyar ABD Doları

**Bileşik Yıllık Büyüme Oranı (2020–2027):** %5,6

**Pazar Payı**

**Bölgesel Lider:** Asya Pasifik (%41,92 pay 2019'da)

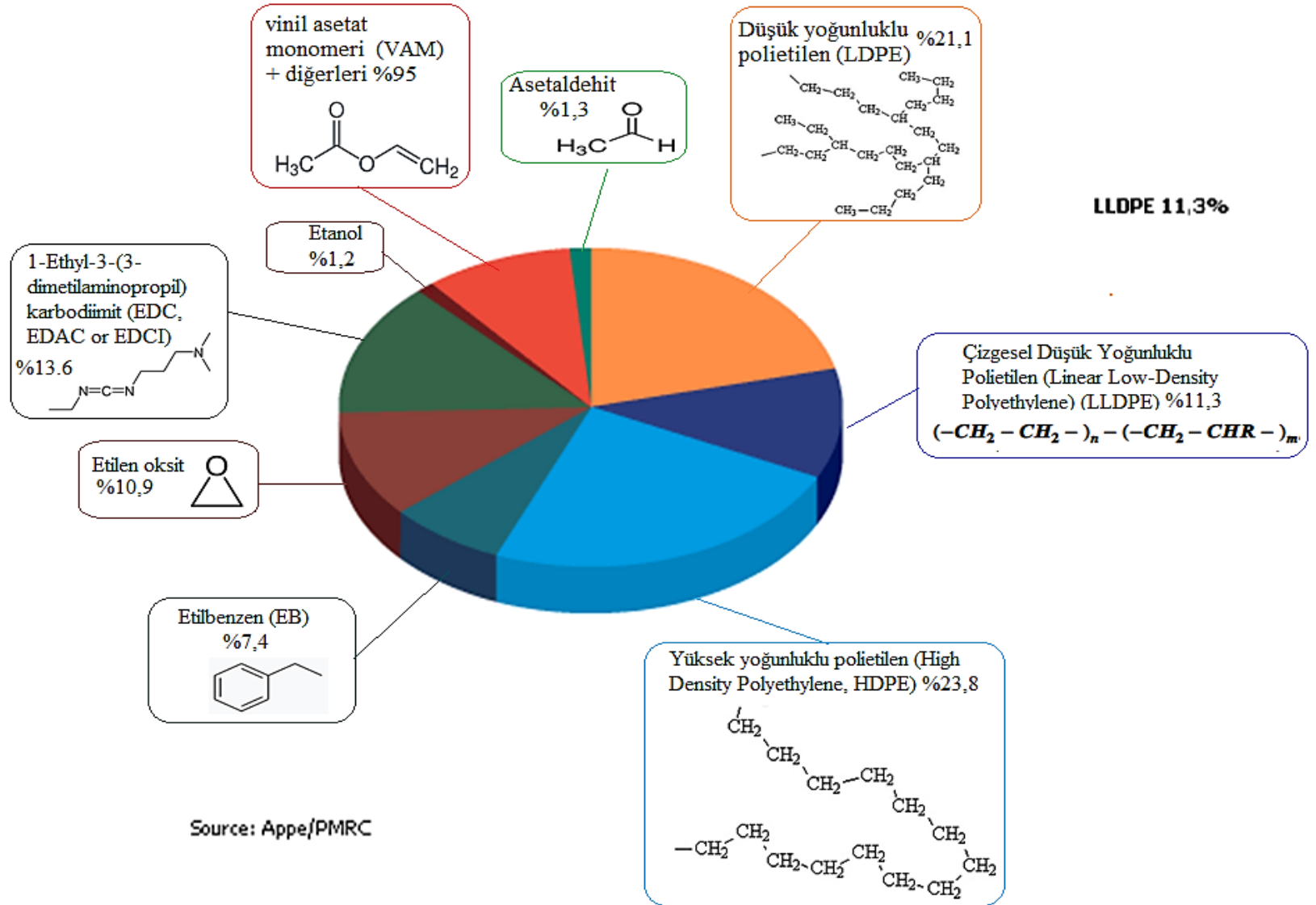
**En Hızlı Büyüyen Bölge:** Latin Amerika ve Orta Doğu ve Afrika (tahmini)Son

**Kullanım Lideri:** LDPE segmenti (2019'da baskın)

Kaynak: <https://www.fortunebusinessinsights.com/ethylene-market-104532>

Tüketici kolaylığı sebebiyle hafif plastiklere yönelik artan eğilim, küçük ve büyük ölçekli kozmetik işletmeleri için yeni fırsatlar yaratmaktadır. Tüketiciler arasında çeşitli plastik ürün türleri ve biçimlerine ilişkin artan farkındalık, pazarın gelişimine daha da katkıda bulunacaktır. Otomotiv ve inşaat sektörlerinde hafif plastik malzemeye yönelik artan eğilim, talebi artırmaktadır. Etilen üreten üreticiler, tüketiciye daha iyi ambalaj çözümleri sunmak için dikkatlerini hafif ve kaliteli ambalajlara kaydırmaktadır. Düşük fiyatlar ve kolay bulunabilirlik sebebiyle plastik tüketim mallarına olan artan talep, pazardaki ürün talebini daha da artırmaktadır.

## Batı Avrupa'da etilen türevlerinin kullanım alanları



## Propilen

Propilen etilen ile aynı *üretim prosesiyle eşlik eden ürün olarak üretilmektedir. Bunun dışındaki diğer yöntemler ile üretimi çok nadirdir.*

Propilenin büyük bir kısmı, etilen ile birlikte eşlik eden ürün olarak rafinerilerde öncelikle buhar krakingi (nafta/propan) ve akışkan katalitik kraking (FCC) işlemlerinin yan ürünü olarak üretilir; artan talep ise propan dehidrojenasyonu (PDH) ve olefin metatezi gibi "amaca yönelik" teknolojileri teşvik etmektedir. Başlıca süreçler şunlardır:

**Buhar Krakingi:** Hidrokarbon hammaddelerinin (nafta, etan, LPG) 800°C'nin üzerinde ısıl bozunması sonucunda, etilen ve propilen üretir; propilen verimi tipik olarak % 15 civarındadır (En çok uygulanan procestir).

**Akışkan Katalitik Kraking (FCC):** Rafineriler, ağır gaz yağlarını daha hafif ürünlere ayırarak "rafineri sınıfı" propilen (%50-70 saflıkta) üretir. Propan

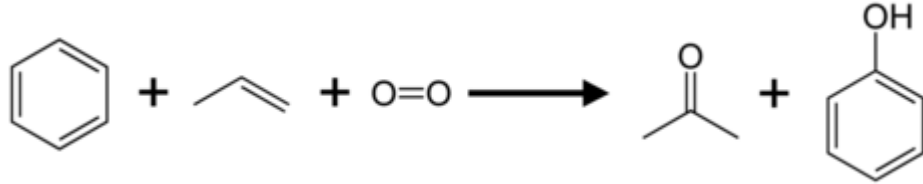
**Dehidrojenleme (PDH):** Propan, bir katalizör (örneğin, Catofin ( $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) veya Oleflex prosesi, hareketli yatak reaktör) üzerinden hidrojen uzaklaştırılarak doğrudan propilene dönüştürülür (%85+ verim).

**Olefin Metatezi:** Etilen ve 2-bütenin reaksiyona sokularak propilene dönüştürülmesidir (%90'a kadar verim).

**Metanolden Olefinlere (MTO/MTP):** Doğal gaz veya kömürden üretilen metanol, propilene dönüştürülür. Özellikle Çin'de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

## Kullanım Alanları

Propilen, petrokimya endüstrisinde etilenden sonra en önemli ikinci başlangıç ürünüdür. Çok çeşitli ürünler için hammadde olarak kullanılır. Polipropilen üreticileri küresel üretimin yaklaşık üçte ikisini tüketmektedir. Polipropilenin son kullanım alanları arasında filmler, lifler, kaplar, ambalajlar ve kapaklar ve kapatma sistemleri yer almaktadır. Propilen ayrıca propilen oksit, akrilonitril, kümen, bütiraldehit ve akrilik asit gibi kimyasalların üretiminde de kullanılır. 2013 yılında dünya çapında yaklaşık 85 milyon ton propilen işlenmiştir. Propilen ve benzen, kümen prosesi yoluyla aseton ve fenole dönüştürülür..



Propilen ayrıca izopropil alkol (propan-2-ol), akrilonitril, propilen oksit ve epiklorohidrin üretmek için de kullanılır. Akrilik asidin endüstriyel üretimi, propilenin katalitik kısmi yükseltgenmesini içerir. Endüstride ve atölyelerde propilen, oksijenli yakıt kaynağı ve kesme, lehimleme ve metalin bükülmesi amacıyla ısıtılmasında asetilene alternatif bir yakıt olarak kullanılır.

## Ürün Dereceleri:

**Rafineri Derecesi:** %50–70 saflık.

**Kimyasal Derecesi:** %92–96 saflık.

**Polimer Derecesi:** Plastik üretimi için %99,5'e yakın saflık

## Propilenin Kullanım Alanları ve Uygulamaları

Propilen, çeşitli endüstriyel türevlerin kritik bir yapı taşıdır:

**Polipropilen (PP) - ~%70:** Ambalajlarda, otomotiv parçalarında (tamponlar, iç döşeme), tüketim mallarında ve tekstillerde kullanılır.

**Propilen Oksit (PO)- %10-15:** Poliüretan köpüklerin (yastıklama, yalıtım) üretiminde kullanılır.

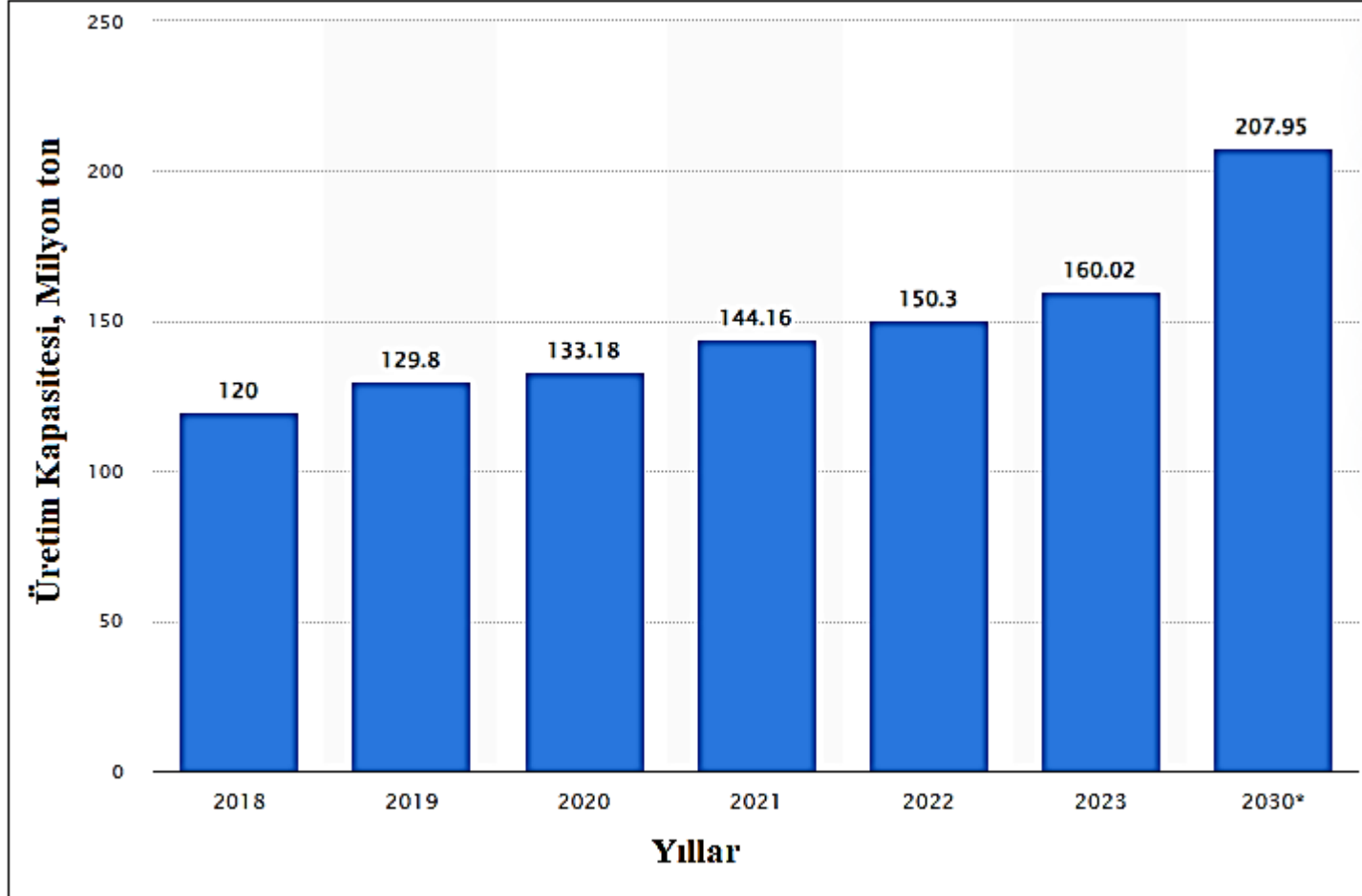
**Akrilonitril:** Akrilik elyaflar ve mühendislik plastikleri yapmak için kullanılır.

**Oksolalkoller ve Kümen:** Çözücülerde, plastikleştiricilerde ve fenol üretiminde kullanılır.

## Ekonomik Değerlendirme

Küresel propilen üretim kapasitesi 2023 yılında 160 milyon tonu aşmış olup, plastik ve tekstil sektörlerine yönelik yüksek talep sebebiyle 2030 yılına kadar yaklaşık 208 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Propilen, Asya-Pasifik bölgesinin üretimde lider olduğu, en çok kullanılan ikinci temel petrokimyasal maddedir. 130 milyar doların üzerinde değere sahip olan pazarın büyük bir kısmı (%70) polipropilen (PP) üretmek için kullanılmaktadır.

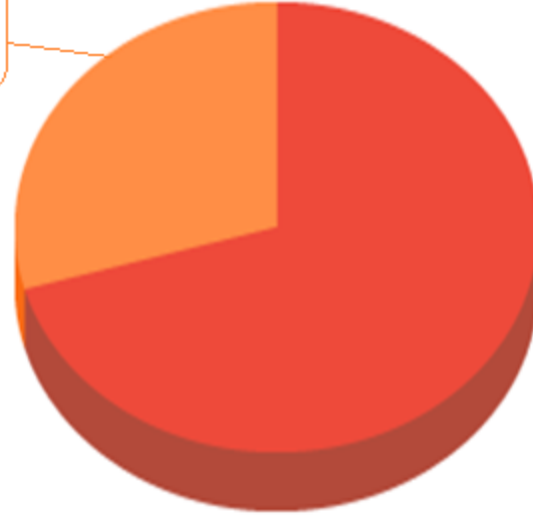
## 2018-2023 yılları arasındaki dünya genelindeki propilen üretim kapasitesi ve 2030 yılına kadar olan tahminler





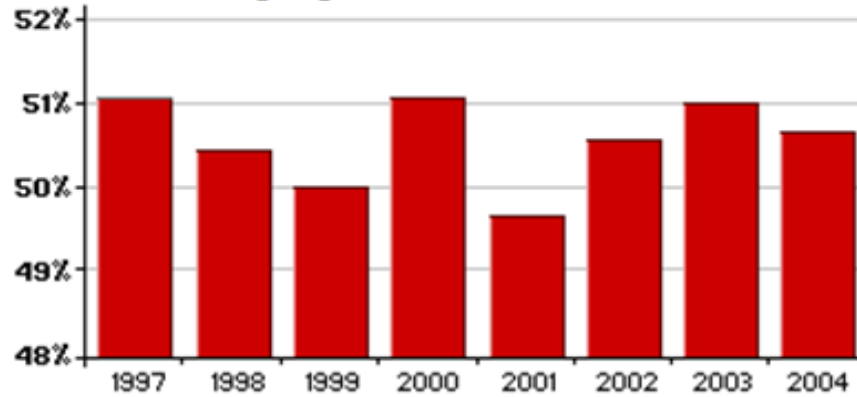
## Batı Avrupa'da propilenin üretim kaynakları

Rafinasyon/  
Dehidratasyon  
%29,4



buhar  
krakingi  
%70,6

## Batı Avrupa'da buhar krakingi yöntemi ile üretilen propilen/etilen oranları



## Aromatik bileşikler

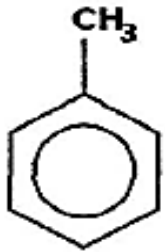
Aromatik petrokimyasallar, esas olarak ham petrolden katalitik reforming ve buhar krakingi yoluyla elde edilen, en az bir benzen halkası içeren hidrokarbonlardır. BTX (Benzen, Toluen, Ksilen) olarak bilinen bu hayati yapı taşları, plastik, sentetik elyaf, deterjan ve ilaç üretiminde kullanılır ve yılda yaklaşık 70 milyon ton üretilmektedir.

Aromatik bileşikler, genellikle eskiden kömür türevleri olarak düşünülürdü. Ancak, 1980'li yıllardan itibaren kömürden aromatiklerin elde edilmesi gittikçe azalmıştır. Örneğin; benzen %4, toluen %0,9 ve ksilenler %0,1. Şekil 2.4'de aromatik bileşiklerin üretildiği kaynaklar ve birbiriyle olan bağlantıları görülmektedir.

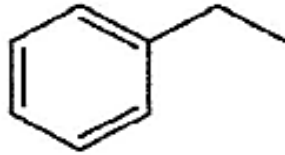
Rafinasyon buharları içinden alınan en büyük kısmı aromatikler oluşturur. Aromatikleri içeren buhar daha sonra fraksiyonlanarak bileşenlerine ayrılır. Ayrılan fraksiyonların en önemlileri, benzen, toluen ve ksilenlerden oluşur. Naftalin 1960'lı yıllardan itibaren, sadece kömür katranı destilasyonunda yan ürün olarak elde edilmekteydi. Günümüzde, üretilen naftalinin yarıya yakını petrokimya endüstrisinden sağlanmaktadır.

Aromatik hidrokarbonlar, petrol rafinasyonunda elde edilen, gaz yağı veya naftanın katalitik reformingi ile elde edilmektedir.

## Aromatik bileşikler



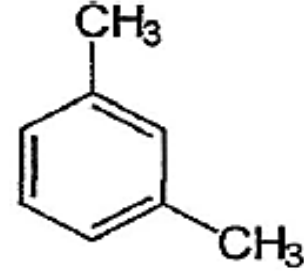
Toluen



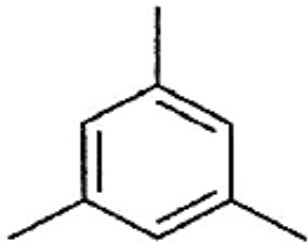
etilbenzen-



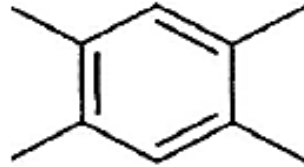
p-ksilen



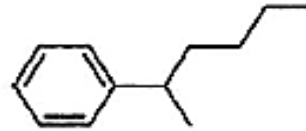
m-ksilen



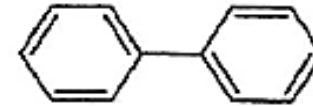
mezitilen



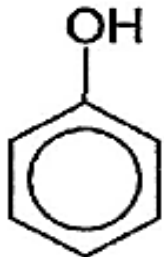
duren



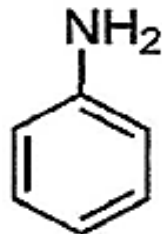
2-fenilhekzan



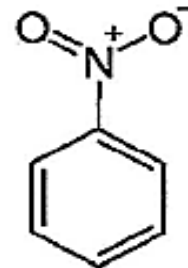
bifenil



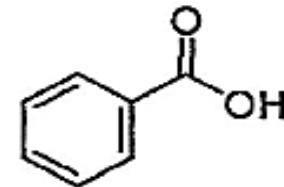
fenol



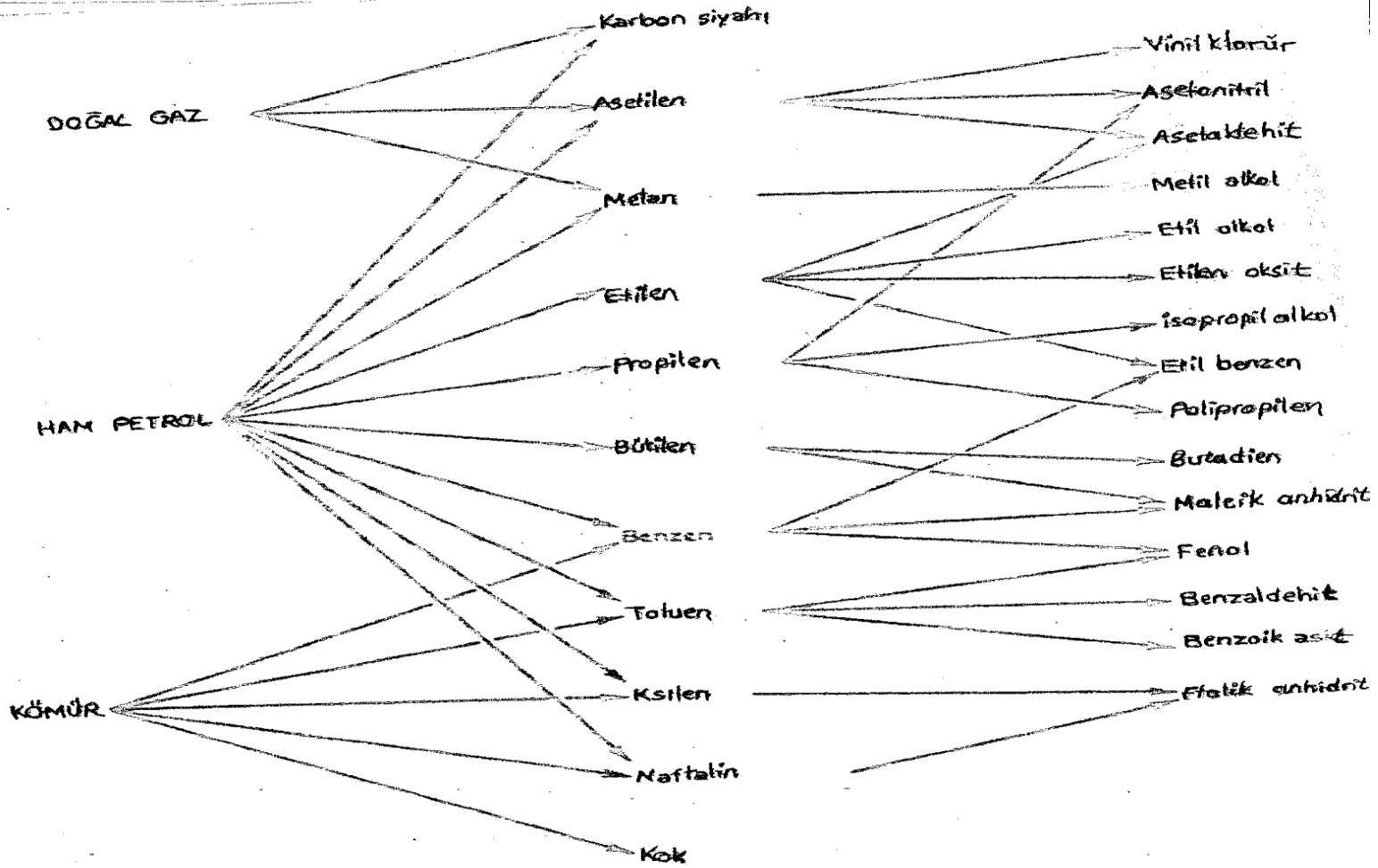
anilin



nitrobenzen



benzoik asit



ŞEKİL 2.4 : Doğal gaz, petrol ve kömürden elde edilen aromatikler için basitleştirilmiş akım-çizelgesi.

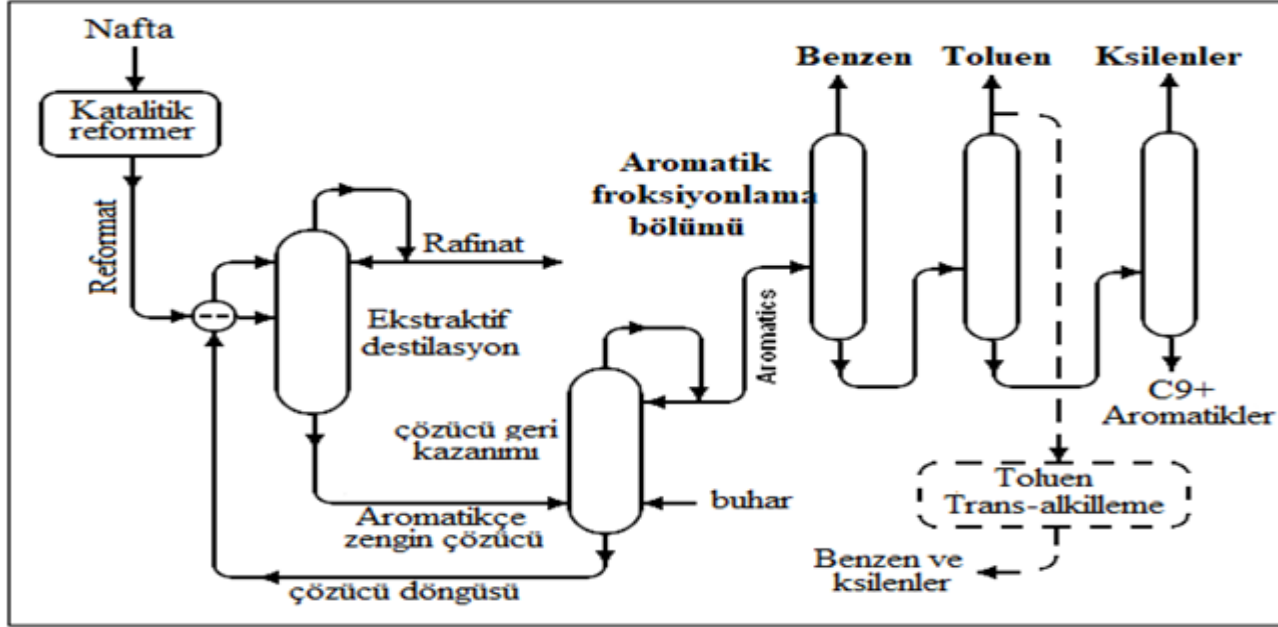
Katalitik reforming için, genellikle 6 ila 12 karbon atomlu aromatik olmayan hidrokarbonlar içeren bir nafta ham maddesi kullanılır ve tipik olarak C6 ila C8 aromatikleri (benzen, toluen, ksilenler) ile birlikte parafinler ve 9 ila 12 karbon atomlu daha ağır aromatikler içeren bir reformat ürünü elde edilir. Aşağıdaki şekilde katalitik reforming ile BTX üretim prosesi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi verilmiştir.

**Benzen:** Aromatik petrokimyasalların en büyük miktarını oluşturur, etilbenzen (stiren üretimi için çıkış maddesi) ve kümen (Fenol ve aseton üretimi için çıkış maddesi) ile sikloheksan ve nitrobenzen petrokimyasal ara ürünlerin üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır. 2. Dünya savaşına kadar benzenin çoğu, kömürden kok elde edilmesi prosesinde yan-ürün olarak elde ediliyordu. 1950'li yıllardan sonra özellikle plastik endüstrisinin gelişmesiyle birlikte benzene olan talep artmıştır. Bunun sonucunda, petrokimya endüstri benzen üretmeye başlamıştır.

BTX aromatiklerinin üretimi için kullanılan bir diğer işlem ise, genellikle piroliz benzini, piroliz gazı veya pygas olarak adlandırılan kraking nafta ürünü üreten hidrokarbonların buharla krakingini içerir. Piroliz benzini tipik olarak C6 ila C8 aromatiklerden, 9 ila 12 karbon atomu içeren daha ağır aromatiklerden ve 6 veya daha fazla karbon atomu içeren aromatik olmayan siklik hidrokarbonlardan (naftenler) oluşur.

Endüstriyel benzen üretimi için genellikle 3 yöntem kullanılmaktadır: Katalitik Reforming, toluenden hidrodealkilleme ve buhar krakingi. Bunların dışında, sikloheksan veya sübstitüe sikloheksanlardan, dehidrojenleme, metilsiklopentannın aromatikleştirilmesi, toluen veya ksilenlerden demetilleme yoluyla elde edilmektedir.

## Katalitik reformattan BTX aromatiklerinin ekstraksiyonu prosesi akım-çizelgesi

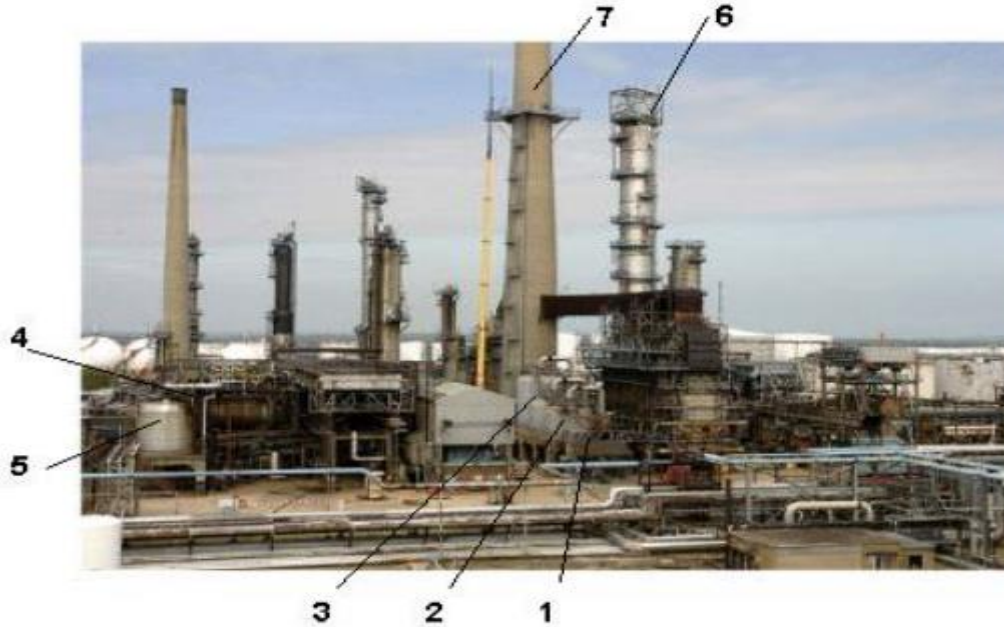


[https://en.wikipedia.org/wiki/BTX\\_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/BTX_(chemistry))

Katalitik reformasyon işleminde, kaynama noktaları 60°C ile 200°C (140°F–390°F) arasında olan hidrokarbon türevlerinin bir karışımı hidrojenle karıştırılır ve daha sonra 500°C–525°C (930°F–975°F) sıcaklıkta ve 120 ila 750 psi arasında değişen basınçlarda platin klorür veya renyum klorür katalizörüne maruz bırakılır. Bu koşullar altında, alifatik hidrokarbon türevleri halkalaşır ve hidrojenlerini kaybederek aromatik hidrokarbonlar haline gelir. Reaksiyonun aromatik ürünleri daha sonra dietilen glikol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) veya sülfolan gibi bir çözücü kullanılarak ekstraksiyon yoluyla reaksiyon karışımından (reformat) ayrılır. Benzen daha sonra damıtma yoluyla diğer aromatik türevlerden ayrılır. Genellikle benzen, toluen ve ksilen izomerleri olarak adlandırılan aromatik türevlerin geri kazanımı, bu tür ekstraksiyon ve damıtma adımlarını içerir.

Son 50 yılda, benzenin, metilbenzenlerin ve etilbenzenin büyük çoğunluğu, petrolün damıtılmasından elde edilen fraksiyonların kraking ve reformasyon işlemleriyle üretilmiştir.

**Benzen ve metilbenzenler, kraking, reforming ve izomerleşme dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle üretilir. Bu fotoğraf, bu yöntemlerin kullanıldığı bir tesisi ve aromatik hidrokarbonların nasıl saflaştırıldığını göstermektedir.**



1 C6-C8 akışının, benzen ve metilbenzenler de dahil olmak üzere aromatik hidrokarbonlar oluşturmak üzere dehidrojenleme yapılan bir reaktör: reforming bir örnek.

2 İzomerleşme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir reaktör; örneğin, naftadan dallı zincirli alkanlar oluşturmak için.

3 Krakingin gerçekleştiği bir reaktör; uzun zincirli alkanlar daha küçük alkanlara ve alkenlere parçalanıyor.

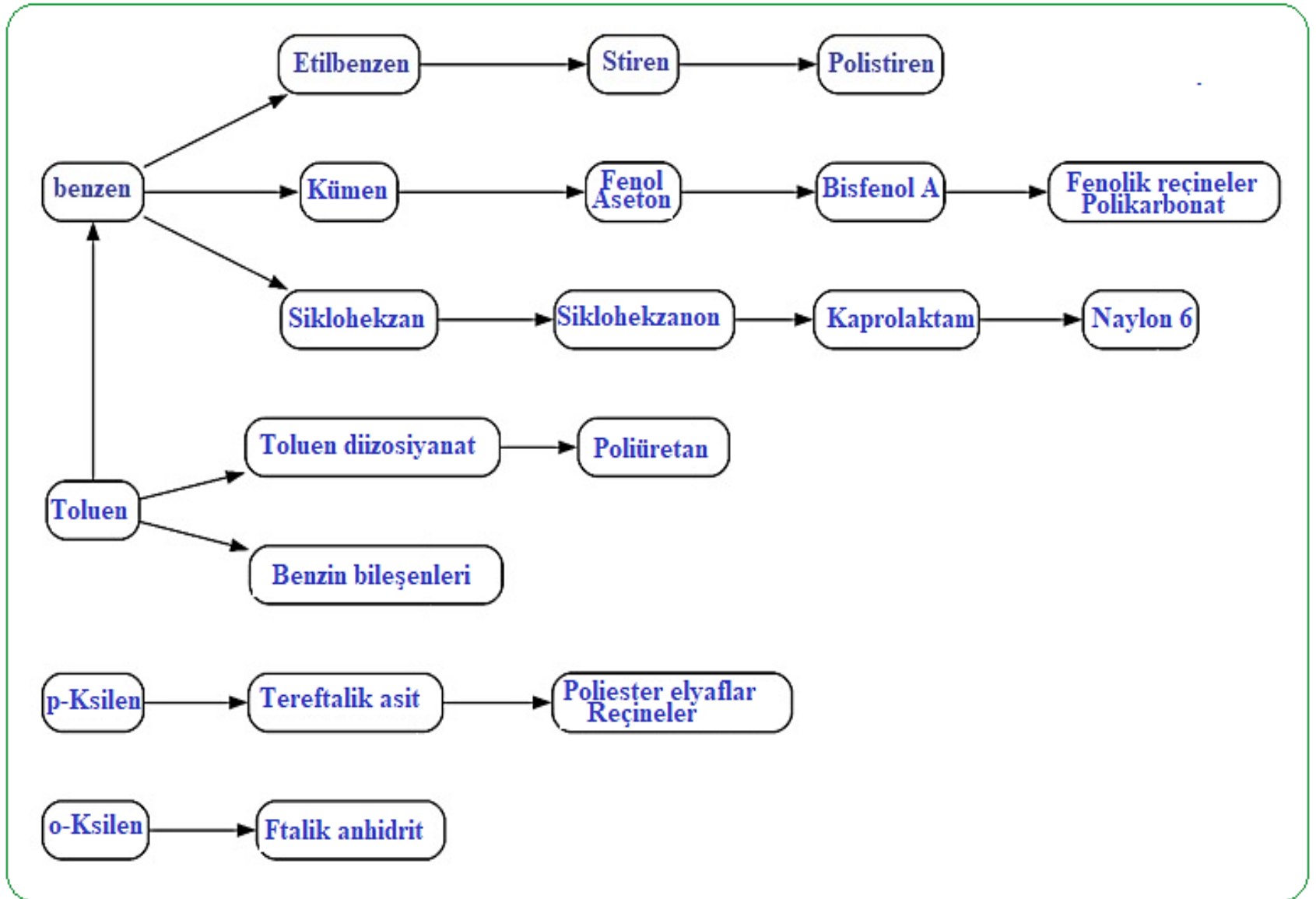
4 Hidrojen ve C1-C3 hidrokarbonlarının daha yüksek hidrokarbonlardan ayrılması.

5 Kükürt içeren bileşiklerin uzaklaştırılması.

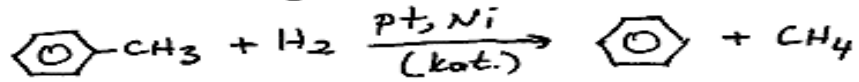
6 C5-C6 hidrokarbonlarını C7-C9 hidrokarbonlarından ayıran bir damıtma kolonu.

7 Fırından yanma gazlarını uzaklaştırmak için bir baca.

*BTX aromatiklerinden türetilen petrokimyasallar*



Toluen; benzene katılır veya çözücü olarak kullanılır. Dealkilleme reaksiyonu ile benzene dönüştürülür:

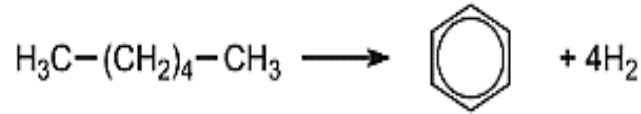


Bunun dışında toluen, poliüretan köpüklerinin üretiminde ham madde olarak kullanılan toluen diizosiyanat (TDI) üretiminde kullanılır.

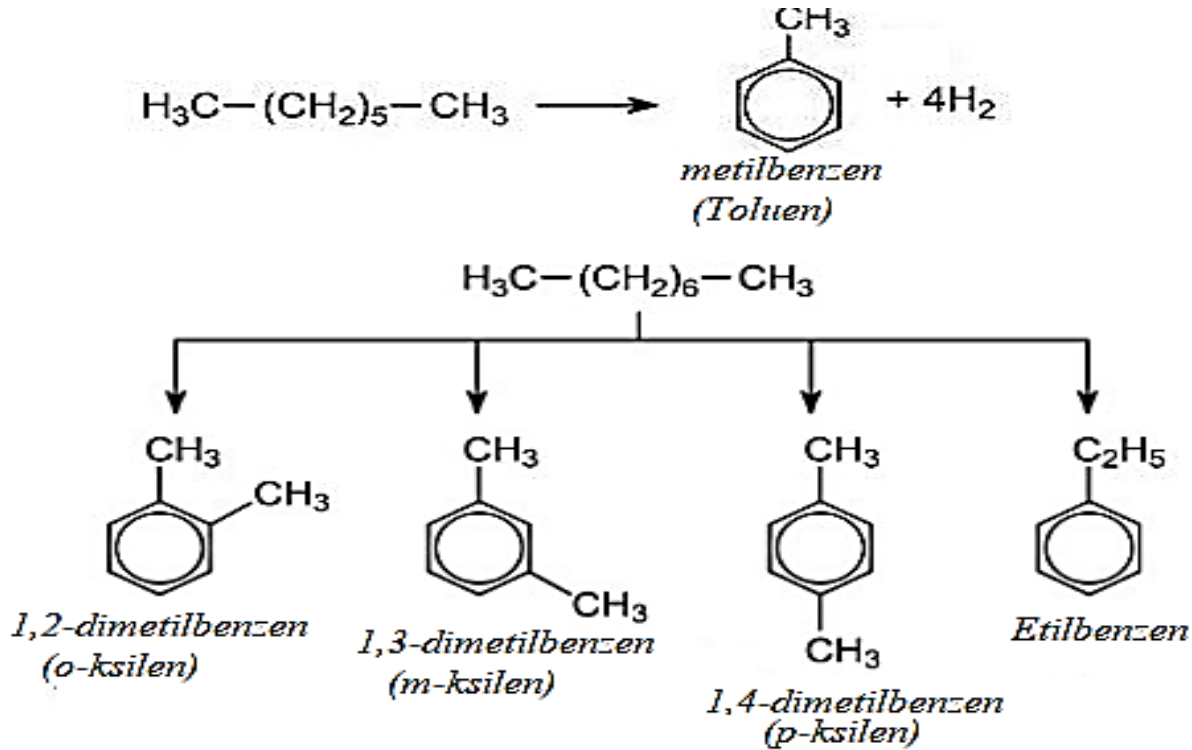
BTX (benzen - toluen - ksilen) olarak kusaitılan aromatiklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Çünkü, bu maddeler yüksek kaliteli yakıt olarak kullanıldığı gibi pek çok kimyasal maddenin üretiminde öncü madde durumundadır.

Naftalin, diğer aromatlara göre daha miktarlarda kullanılır. 1980'li yıllardan sonra kullanımını iyice azalmıştır. Seçilmiş petrol fraksiyonu, 650 °C 'de, bir Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub> katalizörü ortamında 10 saniye tutulması ile katalitik reforming işlemine uğratılır. Bu yöntemle elde edilen naftalin, kömür katranından elde edilen alışılmış ürüne oranla, daha saftır. Ashland Oil Co. kuruluşu, Hydeal prosesi ile ilgili akım çizelgeleri, verimler ve fiyatları da içine alan, pek çok bilgi yayınlamıştır.

Naftanın reformingi, , katalizör olarak alümina üzerine dağıtılmış platin veya renyum kullanılarak gerçekleştirilir. Ürün BTX içerir.Örneğin, heksan benzene dönüştürülür.



Benzer şekilde, metilbenzen ve dimetilbenzenler sırasıyla heptan ve oktandan oluşur:



Ksilenlerden, o-ksilen ftalik anhidrit ve diğer bileşiklerin üretilmesinde, p-ksilen ise poliester üretiminde kullanılır. Reaksiyon basamakları aşağıda gösterilmiştir.

Polietilen tereftalat (PET), esas olarak saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) ve etilen glikolün (EG) polimerizasyonu yoluyla üretilir; p-ksilen, önce hava oksijeni ile tereftalik aside yükseltgenir ve esterleştirilir. Daha sonra etilen glikol ile ester değişimi (trans-esterleşme) reaksiyonu yapılır ve oluşan ürün polimerleştirilir.

