

BÖLÜM 4

petrokimyasallar

petrokimyasal tanımı; petrolden elde edilen ve kimyasal olarak kullanılan saf (oldukça), tanımlanabilen (yapısı aydınlatılmış) maddeler şeklinde yapılabilir.

Günümüzde, ayırma proseslerinin bir parçası olan fiziksel kimyasal dönüşümler ile daha karmaşık olan orijinal ürünler yapılmaktadır.

petrol şirketlerinin çoğu kimyasal üretim, kimyasal alanda üretim faaliyetinde bulunan firmaların çoğu ise petrokimyasal üretim alanına da girmiştir. Her iki grupta, çoğu organik maddenin petrokimyasal olarak sayılmasından dolayı gittikçe büyümektedir. Union Carbide, Dow Chemical Co. ve Monsanto Co. gibi kimyasal maddeler üreten büyük şirketler, yıllardır petrokimyasal maddeler de üretmektedir.

Alkilleme reaksiyonları ile, propen ve bütenden yüksek oktanlı benzin için gerekli olan C_5 ve C_6 hidrokarbonlar elde edilmektedir. Propen, ayrıca polipropilen, propilaminler, propilen glikol ve eterler için çıkış maddesi olarak

Kullanılır:

Kısacası, organik kimyanın her alanında petrokimyasal maddeler kullanılmaktadır. Aromatik bileşikler bile kömür yerine günümüzde petrokimyasallardan üretilmektedir (%98'i petrolden elde edilen ham maddelerden yapılmaktadır). En büyük üretim fabrikaları, Meksiko Körfezi kıyıları boyunca kurulmuştur bunun sebebi gerekli hammaddelerin ve su taşımacılığının orada olmasındandır. Ancak, fabrikaların büyük bölümü tüketim alanları içine dağılmıştır.

petrol şirketleri geleneksel olarak, ürün satışlarından daha çok üretime dayalı yatırım yapmışlardır. Ancak, rafinasyon proseslerinde düşünceleri, yüksek-satış- düşük-yatırım şeklinde değişmiştir. Ayrıca, uzun süreli yükümlülük altına girmeye karşı da oldukça isteksizlerdir. Kimya endüstri, düşük-hacim ve yüksek-yatırım maliyeti ile uzun süreli yükümlülük gerektirmesi ile taban tabana zıttır. Ancak zaman içerisinde plastik endüstrisinde, etilen glikol, metanol, etanolaminler vb. gibi organik madde üretimindeki artışlar, her iki endüstriyi bir birine yaklaştırmıştır.

Başlangıçta öncelikle, kimyasal madde üreticileri yeterli saflıktaki basit ham maddeleri doğrudan petrol şirketlerinden almıştır. Daha sonra, ilk endüstri kolu bir biriyle işbirliği yapmıştır. pek çok petrol şirketi günümüzde rafinasyon ünitelerinden ayrı olarak petrokimyasal üretim tesisleri de kurmuştur.

4.1. Tarihçe

petrolden büyük ölçekte elde edilen ilk organik kimyasal izo-propil alkoldür. standard oil firması tarafından, New Jersey'de 1920 yılında üretilmiştir.

Günümüzde, pek çoğu büyük ölçekte üretilen 3000'den fazla petrokimyasalın ticareti yapılmaktadır. Bu endüstri kolu, yeni proseslerin eskiye göre daha basit ve kullanışlı olmasıyla, yatırım maliyetinde ve fiyatlardaki azalmadan dolayı çok hızlı gelişmektedir.

Geçmişte çeşitli kaynaklar ve proseslerle üretimi yapılan, amonyak, etil alkol, asetik asit, aseton, gliserin, asetilen gibi diğer kimyasallar günümüzde tamamen petrokimyasal - türevlerden elde edilmektedir.

4.2. Araştırma

petrokimya endüstrisinin doğumu ve gelişmesi, kimya ve kimya mühendisliği alanlarında yapılan araştırma-geliştirme çalışmalarıyla yakından ilişkilidir. Başlangıçta petrokimya şirketleri, kimyasal madde üretimi ile ilgilenmemişler ancak yakıt özelliği olan atık gazları kimyasal madde üreten şirketlere satarak katkıda bulunmuştur. Bu gazlar kraking fırınlarında işlenerek çeşitli kimyasal maddeler elde edilmiştir. Bu şekilde, kimyasal madde üreten şirketler petrokimyasal üretim sahasına girerek hızla büyümeye başlamıştır. Kimyasal madde üreten petrokimyasal şirketlerin en öncüsü ve en önemlileri Shell ve Standard Oil (şimdiki adı, Exxon)'dir.

Aşağıda, petrokimya ve kimyasal madde üreticilerinin görüş, planlama ve düşünüş tarzındaki farkları verilmiştir.

- petrokimya endüstrisi
 - Kısa vadeli kazanç,
 - Tek ürünler üzerinde yoğunlaşmıştır,
 - Büyük miktarda para akımı ve büyük gider alınmış bir durumdur,

- Mümkin olan en büyük ölekte üretim yapılır
- Endüstriyel ölekte yapılır
- petrokimyasal maddeler karşısında ana ürün miktarını artırmayı amaçlar
- Kimyasal madde üreticilerin görüşü
 - uzun vadeli kazanç planlaması üzerine kurulmuştur
 - Fiyatlar zamana bağlıdır, çok hızlı değişir
 - Değişikliğe inanılır
 - Yatırım maliyeti fazla, elde edilen kar kısa vadede azdır,
 - üretim planında, anlık ve gelecekteki talepler düşünülür
 - Rekabet vardır, önde olmak için ürün kesidi ve kalite artırılır.

4.3. Ekonomi ve Kullanım

1925 yılında Standard Oil (New Jersey) şirketinin 75 t/yıl kapasitede izo-propil alkol üretmesi, bir çok bakımdan petrokimyasal endüstrisinin gelişerek bugünlere gelmesinde örnek oluşturmıştır. Günümüzde, %80'in üzerinde organik kimyasallar petrokimyasallardan üretilmektedir. Bu oran, ham madde fiyatlarındaki artışa rağmen bugünde artmaya devam etmektedir.

Petrokimyasal kaynaklı ürünlerin son kullanım yerleri aşağıda sınıflandırılmıştır:

- Endüstriyel gazlar
- Endüstriyel karbon
- Amonyak
- Azot endüstrileri
- Kükürt ve sülfürik asit
- Aerosoller
- patlayıcılar
- Yüzey kaplamaları
- Suni gübreler ve pestisitler
- plastikler, polimerler
- Sentetik elyaf
- organik boyar maddeler, laklar, tonerler
- Kaydırıcılar, benzin katkıları
- Antifriz ve antiknock maddeleri
- Sentetik motor yakıtları
- Yapıştırıcılar
- Yağlı boya, vernik
- Yapıştırıcılar
- Tarım kimyasalları
- Gıda katkı maddeleri
- Tatlandırıcılar, parfümler
- Deterjanlar
- Alkoller
- Çözücüler
- Flotasyon maddeleri
- Tıbbi kimyasallar

Şirketler, satış rakamlarında oldukça ciddi düşüşler olmasına rağmen gerekli olan petrokimyasalların üretimi için yatırım yapmaya devam etmektedir.

1974'den beri büyük bir hızla büyüyen petrokimyasal endüstrisinde, en hızlı ilerleme polimer ve tarım kimyasalları alanında kaydedilmiştir.

4.4. Ham maddeler

petrol rafinerileri veya doğal gaz kuruluşlarınca sağlanan temel hammaddeler (Gizelge 1.4) şunlardır: sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG), doğal gaz, kraking prosesi sonucu oluşan gaz, sıvı destilatlar ($C_4 - C_9$), özel kraking prosesi destilatları ve sıklık fraksiyonlardır, (Gizelge 4.1).

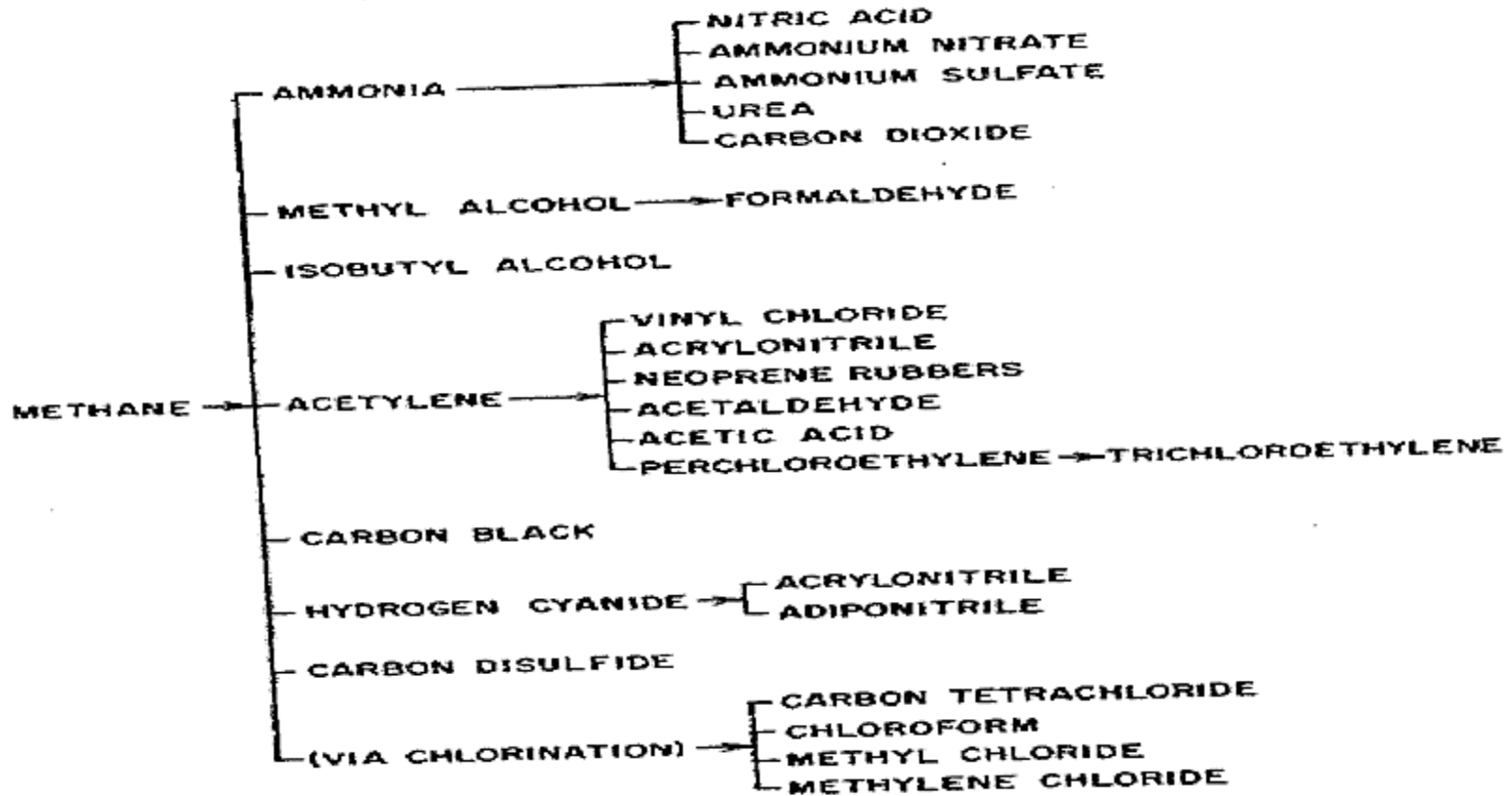
Bu gibi karışımlar çok kez rafinerilerde, bileşenlerine ayrılır ve çeşitli petrokimyasal maddelere dönüştürülmeden önce, kimyasal dönüşümler yoluyla ara ham maddelere dönüştürülür.

Çizelge 4.1. Destilasyonla sağlanan ham maddelerden kimyasal dönüşümler ile elde edilen ara ürünler ve son ürünler

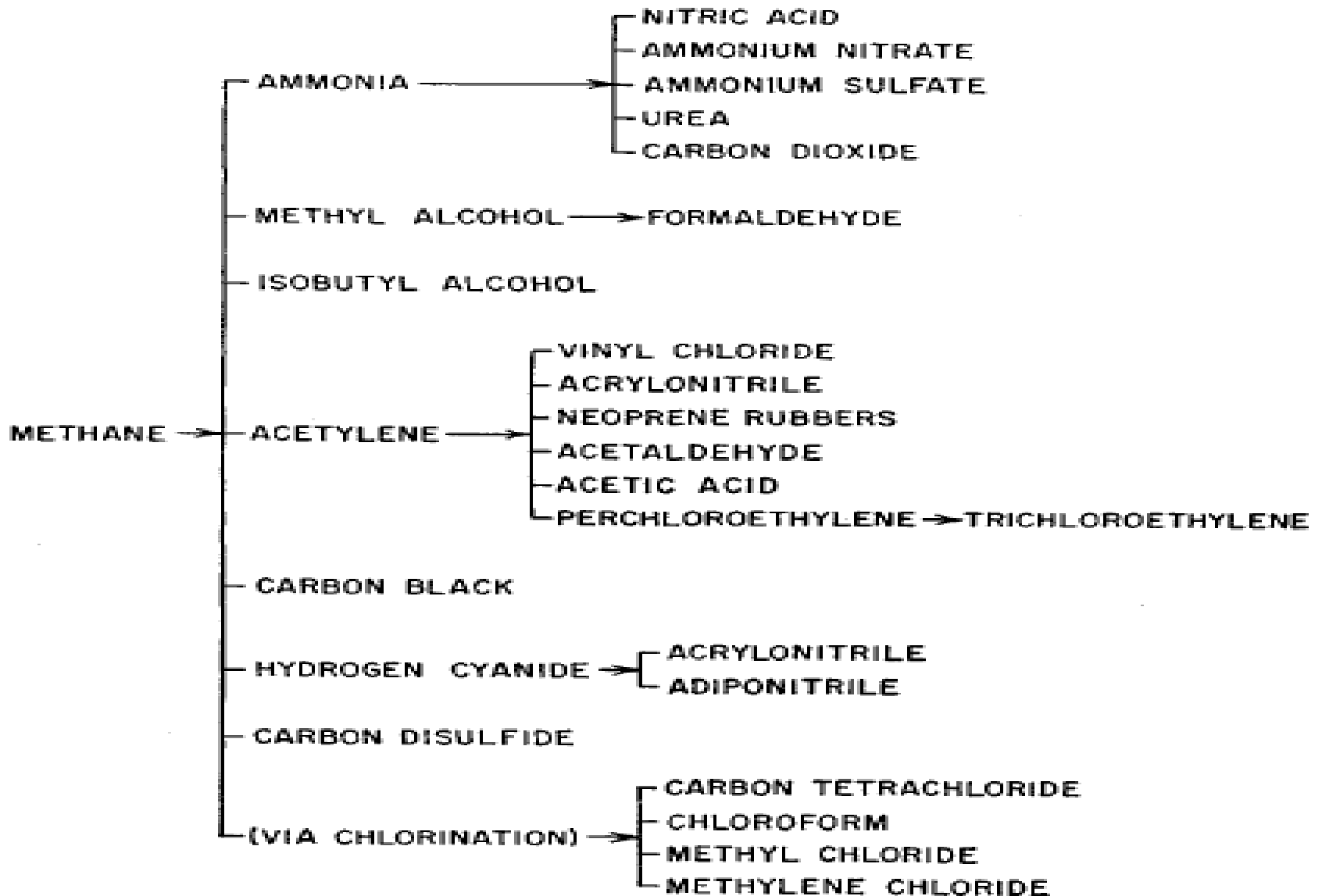
<i>Distilasyonla sağlanan ham maddeler</i>	<i>Dönüşümle sağlanan ara ham maddeler (Temel kimyasal maddeler)</i>	<i>Dönüşümle sağlanan aramaddeler</i>	<i>Dönüşümle sağlanan son ürünler</i>
Parafinler ve siklik maddeler Doğal gaz Sülfürler Hidrojen Metan	Olefinler, diolefinler, asetilen, aromatikler H_2S	Çeşitli organik ve inorganik maddeler S Sentez gazı	Inorganik ve organik maddeler Karbon siyahı H_2SO_4 NH_3 Metanol Formaldehid
Rafineri gazları	Asetilen Isobuten Etilen Propilen α -Butenler	Asetik asid Aset anhidridi İsopren Etilen oksid vb. Butadien	Asetatlar Elyaf Lastik Lastik ve elyaf Lastik
Etan* Propan* n -Butan* Hekzan Heptanlar Rafineri naftaları Naftalinler Benzen	Siklopentadien	Adipik asid Etilbenzen Stiren Kumen Alkilbenzen Sikloheksan Fenol Benzoik asid Ftal anhidridi Ftal anhidridi	Elyaf Stiren Lastik Fenol aseton
Toluen	Toluen		Plastikler
Ksilenler Metil naftalinler	o - m - p -ksilen Naftalin		Plastikler Plastikler

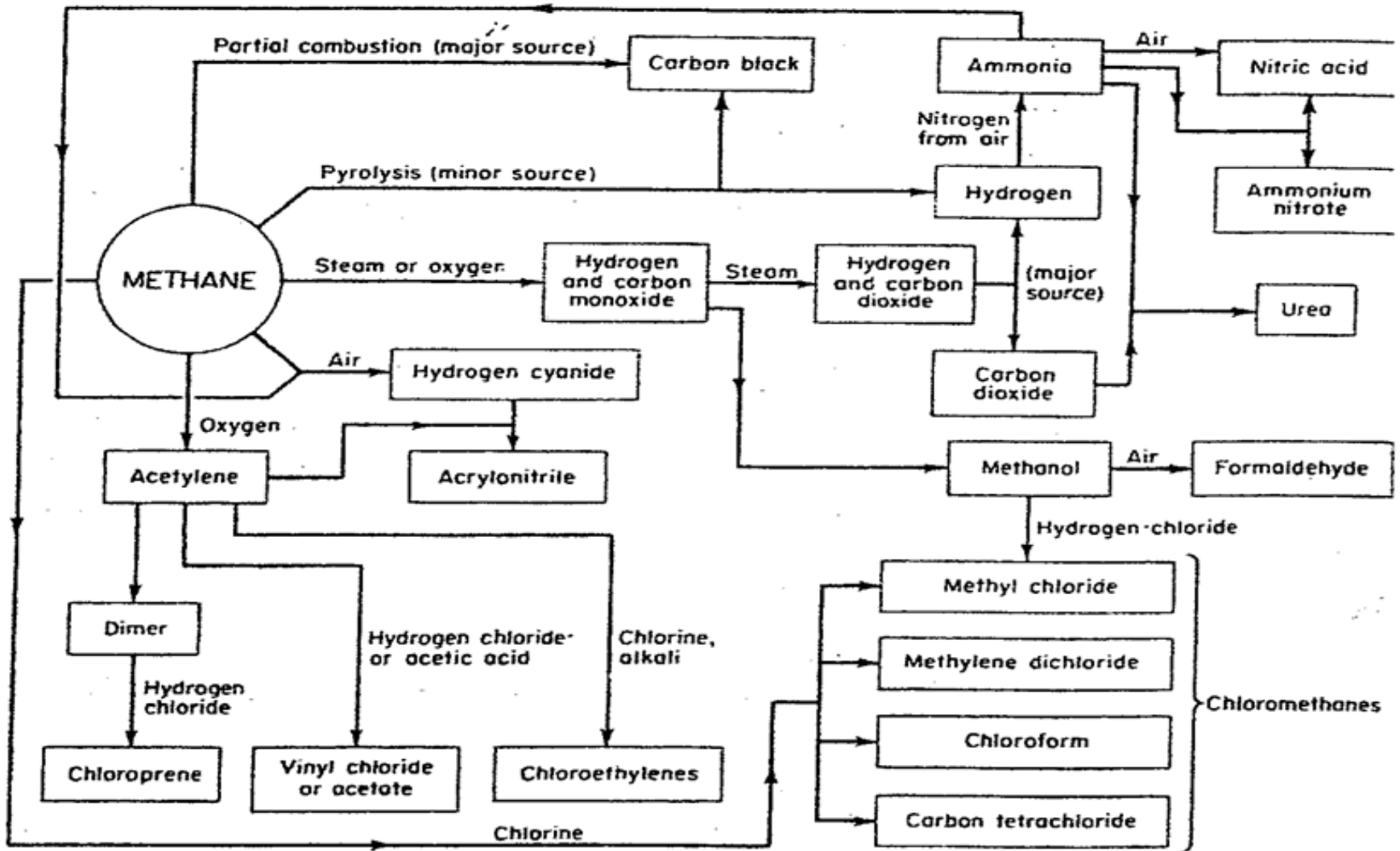
organik ham maddelerin parafin ve olefin serisindeki alt üyeleri büyük bir öneme sahiptir. Metan (Gizelge 4.2), etilen (Gizelge 4.3) ve ayrıca metandan üretilen petrokimyasal maddeler Şekil 4.1; etilenden üretilenler ise Şekil 4.2'de görülmektedir.

Gizelge 4.2 : Metandan üretilen petrokimyasal maddeler.



Çizelge 4.2. Metandan üretilen petrokimyasal maddeler





(McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 5th ed., vol. 10, 1982, p. 62.)

Şekil 4.1 Metandan türetilen petrokimyasal maddeler

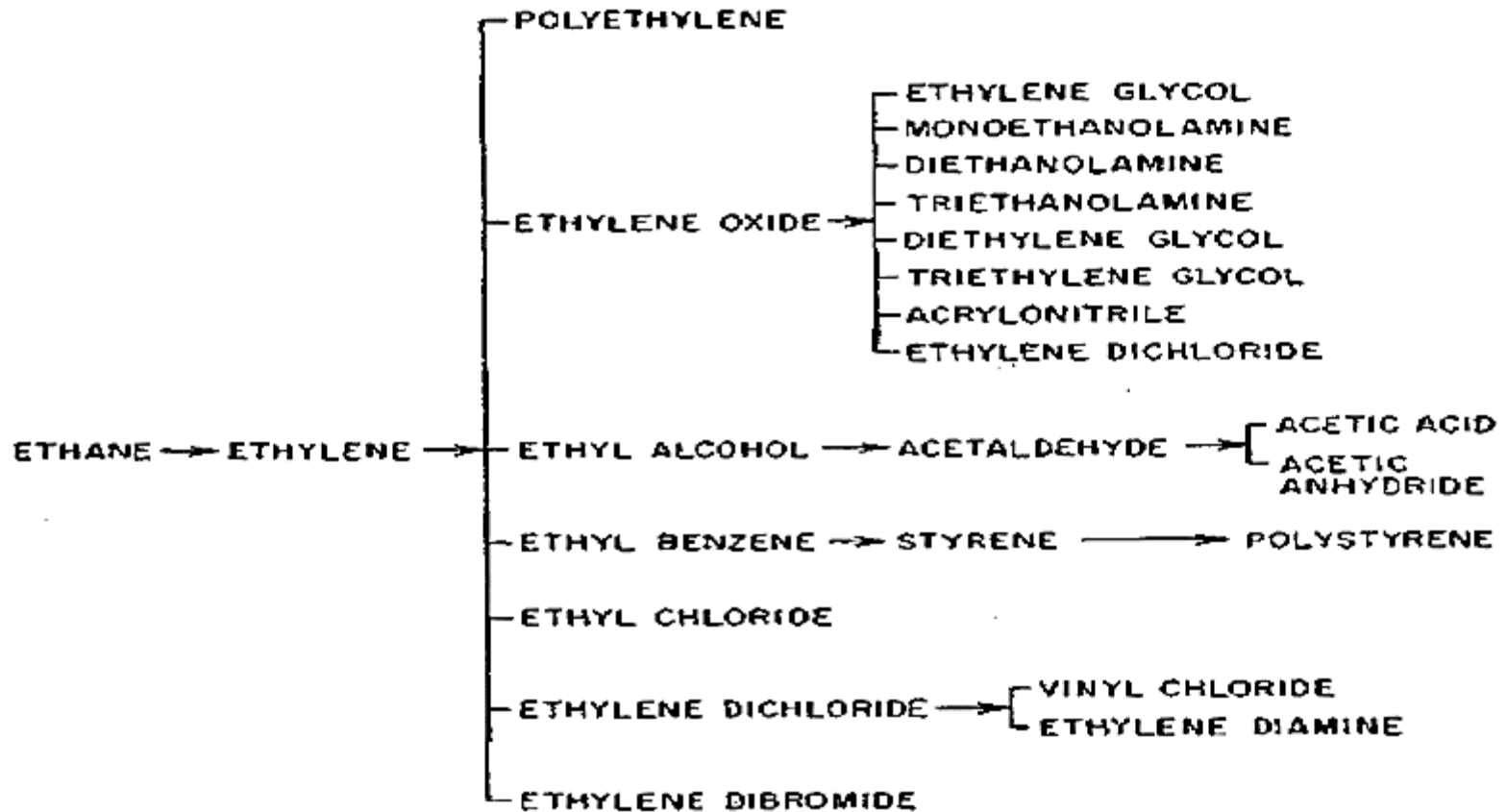
Petrochemicals from Methane

Basic Derivative	Produced Annually, 10 ⁶ kg (last year reported)*	Uses, percent
Ammonia	17,545	Fertilizer 80, plastics and fibers 10, explosives 5
Carbon black	1,227	Tires 65, other rubber 25, colorant and filler 10
Methanol	3,830	Polymers 50, solvents 10, derivatives (HCHO, CH ₃ COOH)
Chloromethanes		
CH ₃ Cl, methyl chloride	177	Silicones 57, tetramethyl lead 19
CH ₂ Cl ₂ , methylene chloride	236	Paint remover 30, aerosol propellant 20, degreaser 10
CHCl ₃ , chloroform	183	Fluorocarbons 90
CCl ₄ , carbon tetrachloride	322	Fluorocarbons 95, degreasing, fumigant, etc. 5
Acetylene	131	VCM 37, 1,4-butanediol 25, V acetate 14, V fluoride, and acetylene black 5
Hydrogen cyanide	227	MMA 58, cyanuric chloride 17, chelating agents 13, NaCN 9

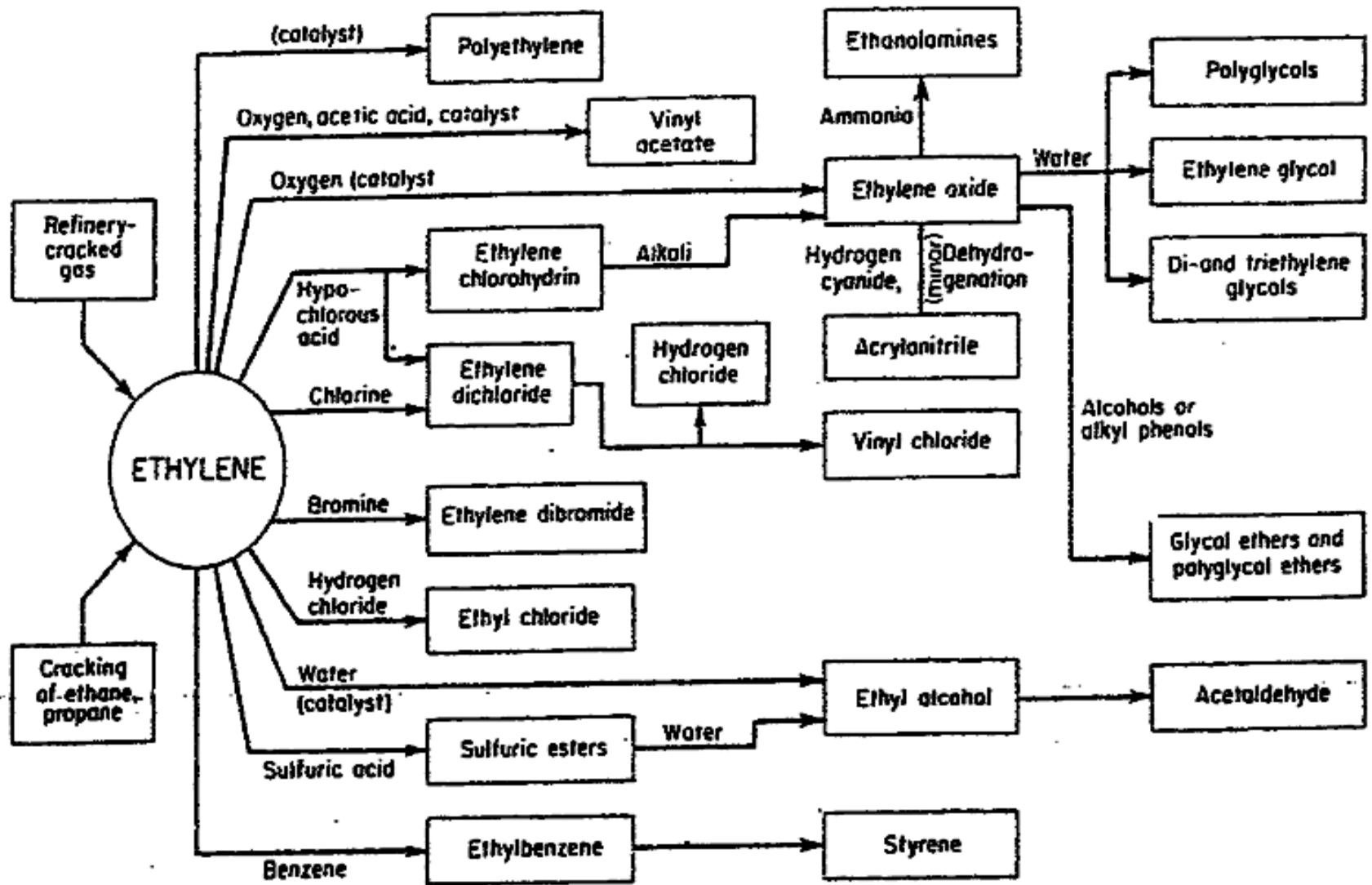
*Usually 1981.

SOURCES: *Chem. Eng. News* and *Chem. Mark. Rep.*

Çizelge 4.3. Etilenden üretilen petrokimyasal maddeler



propilen, bütilenler (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3) ve sıkkık petrokimyasal maddeler (Çizelge 4.5 ve Şekil 4.4)'den türetilen türevler görülmektedir.



(McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 5th ed., vol. 10, 1982, p. 63.)

Şekil 4.2 Etilenden türetilen petrokimyasallar

Petrochemicals from Ethylene

Basic Derivative	Produced Annually, 10 ⁶ kg (last year reported)*	Uses, percent
Ethyl benzene	3474	Styrene 99, solvent 1
Ethyl chloride	191	TEL 90, ethyl cellulose and pharmaceuticals 5
Ethylene dichloride	5227	VCM 84, solvent 7
Ethylene glycol	2050	Antifreeze 38, polyester fibers and films 49
Ethylene oxide	2320	Glycol 60, ethoxylates 10, glycol ethers 10
Perchloroethylene	327	Textile cleaning 40, metal cleaning 21, chemical intermediate 6
Polyethylene		
Low density (including LLDPE)	3320	Film, sheet, molding, and extrusion plastic
High density	2186	Film, sheet, molding, and extrusion plastic
Styrene	3182	Polystyrene 52, ABS 9, SBR 7, polyester resins 6, SB latex 6
1,1,1-Trichloroethane	283	Cold cleaning 40, vapor degreasing 22, adhesives 12, aerosols 10, electronics 6

Usually 1981.

SOURCE: *Chem. Eng. News and Chem. Mark. Rep.*