

Kömürden Petrol

Kömürden Hidrojenasyon usulile doğrudan doğruya petrol çıkarılması

Bu son seneler zarfında, üzerinde çok uğraşılan sentetik petrol meselesi, kat'î olmasa bile memnuniyet verici bir suretihal bulmuştur. Bugünkü petrolün satış fiyatı kömürden petrol çıkarmağa müsaittir. Şu halde, bu endüstri hükümet himayesi altında yaşayabilir bir hale gelmiş demektir.

Kömürden petrol istihsalini iki muhtelif halde nazariitibare almalıdır:

1. — Sulh zamanı
2. — Harp zamanı

Bunlardan birincisi maliyet fiyatı meselesini ortaya koyar. Yeni sentetik usul ile çalışan bir fabrika, petrol tasfiyehaneleri karşısında piyasada tutunabilmelidir. ikinci halde ise istihsalât meselesi mevzuu bahistir, çünkü memleket ne kadar mücerret bir vaziyette kalırsa kalsın petrolden mahrum olmaması icap eder.

Sentetik petrolün tabîi petrole rekabet edecek derecede aşağı bir maliyet fiyatı ile elde edilebilmesi için aşağıdaki esaslar nazarı dikkate alınır:

- a. Ucuz bir maddeiptidaiye. Meselâ Liynit.
- b. Sentetik usulün icap ettirdiği cihazların basit ve dayanıklı olması; yani fabrika bir taraftan çok fazla sermayeye ihtiyaç göstermemeli ve diğer taraftan da amortismanı kâfi miktarda bir tonaj üzerine tevzi edilebilmelidir.
- c. Ameliye şartlarının ekonomik olması; yani kullanılacak reaktif ve katalizörlerin pahalı olmaması lâzımdır.
- d. Elde edilen mahsullerin kalitesi. Mümkün mertebe saf ve mütecanis bir mahsul elde etmek şüphesiz kârlıdır, çünkü gayri saf ve gayri mütecanis mahsuller ayırma ve tasfiye masraflarile maliyet fiyatını yükseltirler
- e. Talî mahsullerin kıymeti.

İstihsalât miktarına gelince, petrol kaynakları bulunmayan ve fakat kömürce zengin memleketlerin, bu endüstriyi ekonomik ve sosyal bakımdan ele alarak tayin etmeleri lâzımdır, ingiltere, kömür madenlerindeki işsizliği bu suretle azaltmış ve Almanya da iflâs halindeki ticaret muvazenesini bu yüzden temin etmiştir.

Mayi mahrukatin sanayide gittikçe fazfa yer tutması dolayısile, tabîi petrol menbaları bulunmıyân memleketlerde, yüksek tazyik altmda hidrojen tesir ettirerek kömürden petrol çıkarmıya eskiden beri çalışılmakta idi. Berthelot 1867 - 1868 senelerinde, hali tevellütde bulunan hidrojenin kömüre tesir ederek petrole benzer hidrokarbonlar hasıl ettiğini keşfetmiştir.

Bunu müteakip birçok hidrojenasyon usulleri tecrübe edilmişse de, Bergius ve Billwiller'in, bu usulün teknik imkânlarını ispat ettikleri 1912 senesine kadar hiç bir netice alınamamıştı. 1913 ile 1921 arasında teknikçe çok bariz terakkiler görülmemiştir. Çünkü tazyik altında hidrojenasyon birçok büyük güçlükler arz ediyordu. Ancak 1921 senesinde yarım endüstriyel vaziyete geçilebildi ve 1922'de, günde 1 ton kapasiteli bir fabrika kuruldu.

Başlangıçta hiçbir katalizör kullanılmıyordu fakat sonları çok dakik tecrübeler bu ihtiyacı da meydana çıkardı.

Bergius kömür ve liğnitin iki esas tip mahsul ihtiva ettiğini kabul etmiştir:

- Sellüloz ve esas nebatın liğnitinden müştak karbonlu kısım.
- Yağlar, albüminli mevad, reçineler v. s.'den müştak bitümlü kısım.

Karbonlu kısım hidrojen, karbon ve oksijenden ibarettir. Bitümlü kısım ise daha fazla hidrojenle daha az oksijen ihtiva eder.

Bütün karbonlu mevad birbirlerinden molekül vezinleri ve net karbon/hidrojen nisbeti vasıtasile ayrılırlar.. Bu nisbette bütün oksijen, kükürt ve azotun hidrojenle imtizaç edip su, H, S ve amonyak teşkil ettikleri kabul edilmiştir. Karbon ve mütebaki hidrojeninin atomik nisbetine net C/H nisbeti denir. Bu C/H nisbeti liğnit için $CH_{0.25}$ den, yüksek hidrojen ihtiva eden bir petrol için $CH_{1.2}$ ye kadar değişir. Suyun bir atom C ye molekül nisbeti liğnitte 0.6, kömürde 0.15, petrolde 0.03 ve tasfiye edilmiş mahsullerde sıfırdır. Amonyanın bir atom C ye nisbeti 0.05 e kadar ve H_2S/C nisbeti de 0.02 ye kadar değişir. Karbonlu maddelerin karbon muhteviyatı ile net C/H nisbeti aşağıdaki cetvelde gösterilmiştir:

Kömürler	C %	C/H	Petroller	C %	C/H
Linyit	65	0.25	Ham petrol	85-86	1.4-1.7
Uzun alevli kömür	85	0.75	Mahrukat yağı	86	1.0-1.5
Kok'a elverişli kömür	83	0.64	Gaz yağı	86	1.75-1.85
Kok'a elverişsiz kömür	79,5	0.51	Kerozin	86.5	1.9
Antrasit	92	0.35	Benzin	85.5	1.9-2.1
			Benzol	91.5	1.1
Katranlar			Kömür hidrojenasyon mahsulleri		
Alçak suhnet katranı (maden kömürü)	83	1.10	Ağır yağlar	88	1.03
Yüksek suhnet katranı(maden kömürü)	87	0.80	Orta yağlar	86	1.34
Alçak suhnet katranı (liğnit)	83	1.40	Petrol	87.5	1.69

Kömür ve petrolerin esas molekül vezinleri şunlardır:

Kömür	asgarî	2000
Mahrukat yağı		370
Gaz yağı		260
Kerozin		175
Petrol		100

Şu halde kömürden petrol çıkarmak için başlıca:

- Oksijen, kükürt ve azotun ortadan kaldırılması
- C/H nispetinin $CH_{1.55}$ den HC_{17} ye çoğaltılması.
- Molekül vezninin 2000 den 100 e indirilmesi lâzımdır.

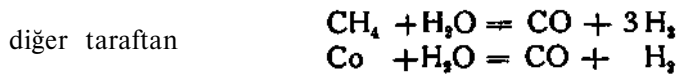
Kömür evvelki ameliyelerden kalma bakiye yağlarla karıştırılarak hamur haline getirilir, sonra takriben 140 Kg/Cm^2 tazyik altında 400-500 dereceye kadar teshin edildiği zaman, kömür dahilinde mevcut yüksek molekül vezinli terkipler daha küçük moleküllere parçalanır ve hidrojenle imtizaç ederek esas itibarile madenî yağlara benzer kompleks bir hidrokarbon mahlutu vücuda getirir. Aynı zamanda gaz ve zift'e benzer mahsuller de elde edilir. Kömürün hidrojenasyonu nisbeten alçak sühunette, 300-350 derecede, başlar fakat temeyyü etme hâdisesi umumiyetle 420-450 derece raddelerinde vukua gelir.

Hidrojenasyon ameliyesinde nazarıtibare alınacak esas meseleler şunlardır.

- Kullanılan kömür; hidrojenasyon için kullanılan kömürün kıymeti:
 - istenilen taamülün müddeti
 - Elde edilebilen petrol mahsulü
 - Hidrojen- ihtiyacı

Faktörlerle tayin edilir. Umumiyetle hidrojenin karbona nisbetle ne kadar büyük olursa kömür o kadar elverişlidir. Çünkü fazla serbest hidrojen ihtiva eden kömürler az hidrojen ilavesine ihtiyaç gösterirler ve daha az kesif strüktürü haizdirler. Aynı zamanda fazla gaz ve kok teşkil etmeden istenilen hacımda moleküllere kolaylıkla parçalanırlar. Şu halde bir turb veya linyiti muamele etmek bir antrasiti muamele etmekten çok daha kolaydır.

- Kükürt; muameleye tâbi tutulan mahrukatin ihtiva ettiği kükürt: fazla miktarda hidrojen massederek kükürtlü hidrojen haline inkilâp eder. Bunu izale etmek için kireç ve bilhassa peroksi dü fer tozu kullanılmaktadır.
- Teshin; bu kadar yüksek tazyikte çalışan bir cihazı doğrudan doğruya teshin etmek şüphesiz hatıra bile gelmez. Çünkü ufak bir kusur cihazın infilâkını mucip olabilir. Bunun için sıcak bir gaz vasıtasile teshin ameliyesi yapılır. Bu gazın tazyiki bomba dahilindeki tazyikten biraz fazladır.
- Hidrojen istihsali; linyit zuhuratı bulunan mintakalarda hidrojen istihsali bilhassa linyitten ve hidrojenasyon mahsulü gaz halindeki hidrokarbonlardan (Metan, Etan, Propan ve Bütan) başlıyarak yapılır. Eskiden, su gazi ancak kok'tan istihsal edilebiliyordu. Şimdi ise tazyik altında hidrojenasyon şeraitine uygun birçok usuller vardır. Hidrojenasyondan bakiye kalan gazlar başka bir yerde kullanılmıyacaksa su buharı vasıtasile bunlar su gazine tahvil edilirler.



elde edilir. Böylece bir molekül $CH_4 + 2$ iki molekül $H_2 O$, bir molekül CO_2 ve dört molekül H_2 verir. CO_2 yıkama ile izale edilir.

Linyit katranının hidrojenasyonunda bakiye gazlerden çıkarılan hidrojen miktarı bütün ihtiyacı tatmin eder. Fakat doğrudan doğruya linyitin hidrojenasyonunda bu hidrojen miktarı gayri kâfidir. Burada endüstriyel miktarda hidrojen istihsali için linyit veya linyit kokunu kullanan yeni bir usul vardır. Sulb mahrukata, bir Winkler gazojeni dahilinde oksijen ve su buharı cereyanı vasıtasile gaz haline getirilir ve böylece elde edilen su gazi yukarıda söylendiği gibi hidrojene tahvil edilir.

5. Devamlı ameliye; hidrojenasyonda ancak devamlı bir ameliye ekonomik neticeler verir. Fakat bu kadar yüksek tazyik ve sühunetler gören cihazın mütemediyen çalıştırılması, külün mütemediyen temizlenmesi ve tahliye boruları ile muslukları üzerinde yaptıkları aşındırma tesirleri bilâ fasıla tamirâtı mucip olur.

Sunî petrol ve bilhassa doğrudan doğruya benzin istihsaline en müsait olan linyitin karakteristikleriyle hidrojenasyon teknolojisini kısaca veriyorum:

Linyit maden kömüründen yüksek su ve kül muhteviyatı ile aynı zamanda yüksek ve karakteristik oksijen ve kükürt yüzdeleri ile ayrılır. Bundan başka, ihtiva ettikleri müsavî karbon vezinlerine mukabil linyitte kömürden daha fazla hidrojen ve mevadî tayyare vardır. Bununla beraber, karbon yüzdesi daha az ve vezin itibarile ihzar ettiği hidrokarbon randımanı da kömürünkünden alçaktır. Petrolle mukayese edilirse linyitin az hidrojen ve fazla oksijen ihtiva ettiği görülür. Aşağıdaki cetvel bu farkları gösterir.

Su ve kül hariç, kömür, linyit ve petrolün terkiibini teşkil eden unsurlar

Unsurlar %	Kömür	Linyit	petrol
Karbon	82.5	70.5	86.3
Hidrojen	5.5	6.0	12.5
Oksijen	10.1	20.4	0.6
Azot	0.8	0.9	0.2
Kükürt	1.1	2.2	0.4
Mevadî tayyare	38.0	55.0	100.0 e yakın
Elde mevcut hidrojen (Karbon vezninin yüzdesi olarak)	4.8	4.4	14.3

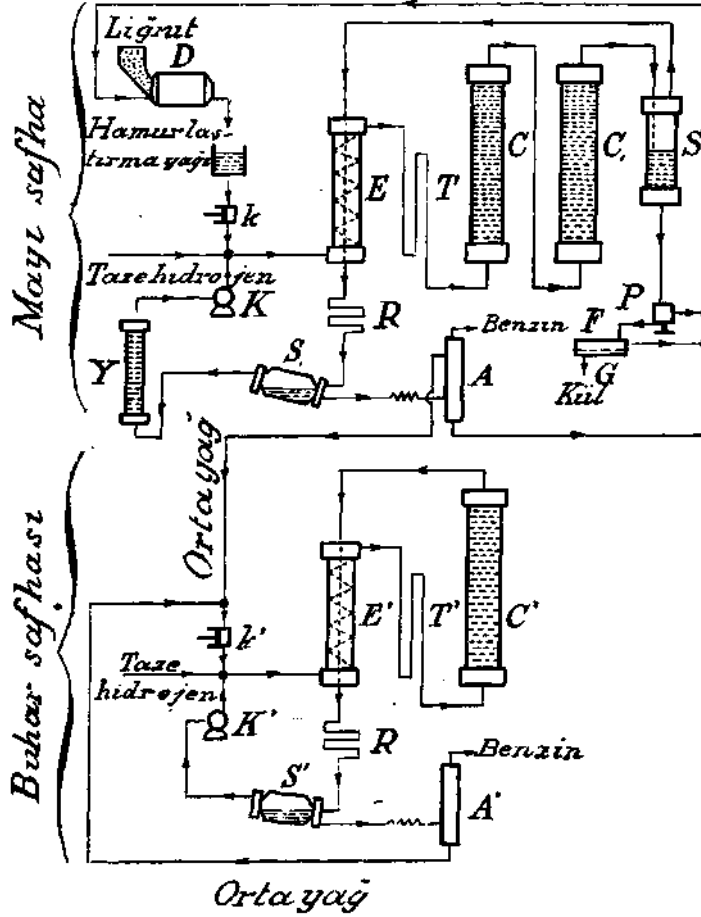
Elde mevcut hidrojen; kömür, linyit ve petrolün ihtiva ettiği kükürt, azot ve oksijen ile imtizaç eden hidrojen ayrıldıktan sonra geriye kalan hidrojenden ibarettir.

Linyitin fazla teshin esnasında teşekkül eden mevadî tayyare petrolden elde edilen mutad mahsullere çok yaklaşan kimyevî bir terkip arzeder. Yalnız hidrojen yüzdesi zayıf olup fazla miktarda fenollerini havidir.

50 senedenberi, başlıca linyit zuhuratının bulunduğu merkezî Almanyada, alçak sühunet taktirile elde edilen katrandan parafın, teshin yağları, kreozot ve diğer yağlar istihsal ediliyordu. Bugün Almanyadaki linyit katranı istihsalâtı senede 200,000 tona baliğ olmuştur ve bunun büyük bir kısmı tazvik altında katalitik hidrojenasyon vasıtasile benzin istihsaline yaramaktadır. Maden kömürünün yüksek veya alçak sühunette taktirinden kok veya sömi kok elde edildiği gibi linyitin de alçak sühunette taktirinden sömi kok istihsal edilir. Fakat kömüre nisbeten tabîi daha az miktardadır. Aşağıdaki cetvel kömürle linyitin taktir neticelerini mukayese eder:

Kuru kömür üzerinden hesap edilmiş vezin itibarile randıman	Alçak sühunet taktiri		Yüksek sühunette kömürün taktiri
	Linyit	Maden kömürü	
a : kok %	45	75	75
b : Katran %	12	9	3
a/b Nisbeti	3.8	8.3	25

Linyit katranının hidrojenasyonu ile petrol elde edildiği takdirde hâsıl olan kokun bir kısmı hidrojeni ve fabrikanın enerjisini temine yarar. Geriye kalan kısmı da meselâ bir elektrik santralî gibi kok sarfiyatını mucip olacak bir kombinezonla istimal edilebilirse, katranın muameleye tâbi tutulması doğrudan doğruya linyitin hidrojenasyonunda daha kârlıdır. Yalnız katran yüzdesinin kâfi derecede yüksek olması icap eder. Doğrudan doğruya linyitin hidrojenasyonu ise katran yüzdesi mevzuubahs olmadan her linyite kabili tatbiktir. Yalnız talî mahsullerin fabrikada kullanılması lâzımdır, aynı zamanda katranın hidrejanasyonu linyitinkinden

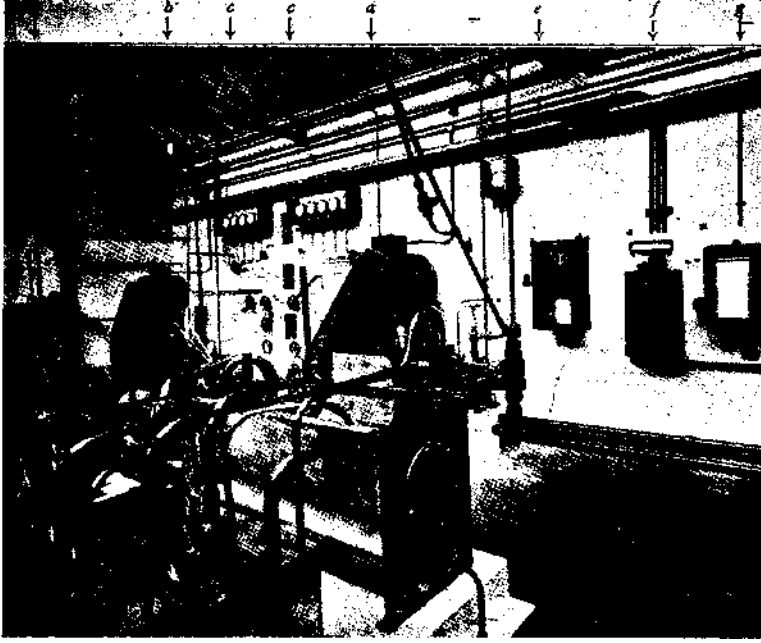


daha kısadır. Bunun için doğrudan doğruya linyitten mi yoksa katranından mı işe başlamak icap ettiğini ancak mahallî şerait gösterir.

Linyit ve katranının katalitik hidrojenasyonu

Kurutulup kırılan ve katalizörler ilâve edilen linyit, müsavi miktarda ağır yağla büyük bir D değirmeni dahilinde hamur haline getirilir. (Şemaya bakınız). Bunun kapasitesi saatte 40 ton linyittir.

Elde edilen hamur k kompressörleri (resim 1) vasıtasile 250 atmosfere kadar tazyik edilerek b den gelen taze hidrojenle birlikte E.hararet eşanjöründe evvelâ 300° ye kadar teshin edilir. Sonra umumiyetle gazle ısıtılan T fazla teshin borçlarında sühnet 460° yani taamül sühnetine yükseltilir. Mahlut bunu müteakip C ve C₁konvertisörlerine geçer. Bunlar büyük çelik üstüvanelerden ibaret olup yükseklikleri 18 metreyi bulur:



Resim 1 — a) Katran tulumbası; b) Gaz tulumbası; c) manometreler; d) hidrojen kompresörü; e) gazın sıkteti izafiye mukayyidi; f) sühnet rnüş'iri; g) sühnet mukayyidj.



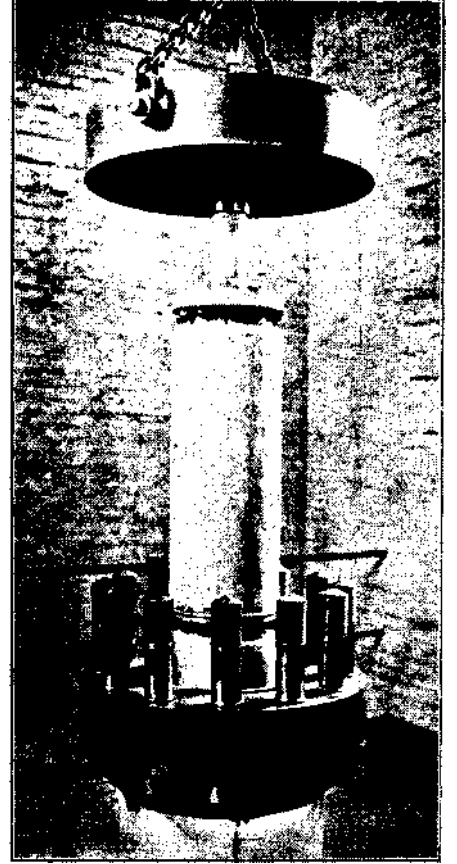
Resim 2 — a) Konvertisörün alt kısmı; b) yüksek tazyik separatörü; c) alçak tazyik separatörü; d) yıkayıcı.

Konvertisörler seri olarak bağlanıp bir batarya teşkil edilir. Konvertisörlerden çıkan mahsuller sıcak bir S seğaratörüne dahil olur. Buradan buhar halinde benzin, orta yağ, bir kısım ağır yağ ve taamül yapamıyan hidrojen çıkar. Bu seğaratörün alt kısmından da kül, al-tere olmamış liğnit ve mütebaki ağır yağ mahlutu dışarıya alınır. P deki santrifüj vasıtasile ağır yağın büyük bir kısmı ayrılır, geriye kalan kısmı ise F de alçak sühnet taktirile reküpere edilir. G den kül toplanır.

Hidrojen, orta yağ ve benzin E hararet eşanjöründen geçerek yeni hamuleye bir kısım hararetini bırakır. Sonra R soutma borularından geçer ve yağlarla benzin tekasüf eder. Souk S₁ seğaratöründe ise bakiye hidrojen ayrılır. Bu hidrojen Y yıkayıcılarından geçirilerek taamül vasıtasile teşekkül eden gaz halindeki hidrokarbonlarla, benzin bakiyesi, kükürtlü hidrojen v. s. izale edilir. Bu yıkayıcılar yüksek tazyikli büyük cihazlar olup saatte 100.000 m³ gaz muamelesine müsaittirler. Saf hidrojen K tulumbaları ile devreye idhal edilir. Souk S_x seğaratörlerinde tekasüf eden benzin ve yağlar, ittisa ile tazyiki düşürüldükten sonra A da taktirle birbirlerinden ayrılırlar. Benzin, orta yağ ve 325° nin fevkinde tekattür eden ağır yağ toplanır. Bu suretle elde edilen ağır yağ linyitin hamurlaştırılmasında kullanılır. Buna aynı zamanda P ve F den gelen ağır yağlar da ilâve edilir.

"Mayi Safha,, da hidrojenasyondan hasıl olan orta yağlar gazyağı olarak kullanmak istenildiği takdirde, "Buhar Safha,, sında tekrar hidrojene edilebilir. Bu halde, b de taze hidrojenle birleşerek E' hararet eşanjöründe yeniden teshin edilir. T' fazla teshin borularından da geçerek C' konvertisörüne dahil olur ve orada katalizörler temasında benzin teşekkül eder. Buhar halinde bulunan mahsuller E eşanjöründen ve R' soutucusundan geçerek tekasüf ederler. Souk S, seğaratöründe bakiye hidrojen ayrılarak K tulumbası vasıtasile devreye idhal edilir. Gaz halinde hidrokarbon teşekkülü pek zayıf olduğundan burada yıkayıcıya lüzum yoktur. S₁ den çıkan mayi A' de taktire tâbi tutulur ve bir taraftan benzin diğer taraftan da yeniden devreye idhal olunan orta yağ elde edilir. Buhar safhasından alınan benzin satışa çıkarılmadan evvel içinde mahlül halde mevcut kükürtlü hidrojenin izalesi için sud kostikle yıkanır.

Linyit katranından başlayarak benzin istihsali, hemen hemen yukarda izah ettiğim linyit hidrojenasyonu tarzında yapılır. Başlıca fark katran için kullanılan "Mayi Safha,, tesisatının daha küçük olmasıdır. Çünkü mayi safhada yalnız ağır kısımlar muameleye tâbi tutulur ve katranın yarısını teşkil eden hafif kısımlar ise doğrudan doğruya buhar safhasında hidrojene edilirler. Bundan başka, hidrojen istihlâki çok daha azdır.. Katranda kül bulunmadığı için bakiyelerin amelîyesi de burada mevcut değildir.



Resim 3 — Üst kapağı kaldırılmış ve katr.lizör hücresi kısmen çıkarılmış vaziyette konvertisörün üst kısmı

Hidrojenasyondan elde edilen mahsuller:

Lİğnit ve katranının tazyik altında katalitik hidrojenasyonundan, petrolde çıkarılan hemen hemen bütün mahsuller elde edilebilir. Şimdiye kadar bilhassa benzin çıkarmaya ehemmiyet verilmiş ve liğnitin doğrudandoğruya hidrojenasyonundan, su ve külden muarra farzedilmiş liğnit vezninin 55 % i kadar; alçak sühnet taktiri ile liğnit katranından ise katran vezninin 80-85 % i kadar, benzin elde edilmiştir. Hidrojen istihlâki, liğnitten çıkarılan beher ton benzin başına 2500 m³ dir. Bu istihlâk ile randıman, muamele edilen liğnitin hassalarına bağlıdır. Katranın muamelesinde hidrojen istihlâki yandan azdır.

Liğnitten çıkarılan benzinin Octane müş'iri 60-66 olup bir miktar kurşun tetraetili veya 10 % alkol etilik ilâvesile 70 e yükselir. Fenollerin ayrılmasından sonra mayi safhada hasıl olan orta yağlar Diesel motörlerinde mahrukat olarak kullanılabilir. Bunun çetene müş'iri takriben 40 dir. Buhar safhasında elde edilen orta yağların bu müş'iri ise 55 e kadar yükselir ve birinci nevi lamba yağları hasıl olur. istihsal edilen hafif ve orta makine yağlarının da lüzuciyet müş'iri 85 e kadar yükselir bunlara bir miktar silindir yağı veya sentetik mahsuller ilâvesile lüzuciyet müş'iri 100 olan iyi otomobil yağları elde edilir.

Parafin randımanı, liğnitin ihtiva ettiği bitümlü maddelere bağlıdır. Aşağıdaki cetvel, kül ve suyu alınmış iki muhtelif cins liğnitin verdiği neticeleri gösterir:

	Lİğnit I	Lİğnit II
Madde i iptidaiyenin yüzde itibarile vasatı terkibi:		
Mecmu karbon	68	68
Bitümlü maddeler	13	8
Elde edilen mahsuller:		
Benzin	33	37
Makine yağı	13	13
Parafin	11	7
Benzinin yüzdesi başına elde edilen mahsuller:		
Makine yağı	39	35
Parafin	33	19
Makine yağının yüzdesi başına elde edilen mahsuller:		
Benzin	255	285
Parafin	85	55

Bu parafinin saflığı ve erime noktası ticarettaki parafinin aynıdır. Şu halde bunu olduğu gibi satmak da mümkündür. Ağır yağlar doğrudandoğruya teshinde kullanılabilir. Bunların donma noktası, parafin yüzdeleri yüksek olduğundan, umumiyetle adi derecesühnetin altındadır.

Mahsullerin tasfiyesi:

Hidrojenasyon mahsulleri umumiyetle pek az tasfiyeye ihtiyaç gösterirler, çünkü ihtiva ettikleri gayri meşbular, kükürt, azot ve oksijen miktarı pek cüz'idir. Bütün lâzım olan şey, hafif sud kostik ile yıkayıp fenollerini yok etmek ve H₂ S ile suyu halletmek, bir de kesif hamızıkibrit ile muamele ederek gom teşkil eden gayri meşbuları izale etmekten ibarettir.

Bu yazıyı bitirmeden, hakikaten enteresan miktarda sentetik petrol istihsalı için yatırılacak sermayenin pek fazla olduğunu söylemek lâzımdır. Senede 250.000 ton sentetik benzin istihsalı için yapılacak tesisatın bir milyar fransız frangına mal olabilmesi bu hususta bir fikir verebilir.

Maden mühendisi
Necdet Egeran