

Dokümantasyon

Kömürden benzin istihsâli

*Maden ve Maden Sanayii Mühendisi
M. Marsel Pirson [*]*

Bu etüdü 4 kısma ayıracağız:

Birinci kısımda, kömürden mayi mahrukat imaline hangi sebepler tahtında tevessel olunduğunu kısaca kaydedeceğiz;

İkinci kısımda teknik bir mesele olan idrojenasyonu tetkik ile unsurları ve bilhassa katalizörleri sayacağız;

Üçüncü kısım da, esas işle alâkadar meselelere tahsis edilecektir: idrojen istihsâli, cihaz tertibatı, hareketlerin tanzimi;

Nihayet dördüncü kısmı da hâlen işlemekte bulunan tesisatın muhtasar bir şemasını çizdikten sonra, randıman ve maliyet bakımından elde edilen neticeleri göstereceğiz.

Birinci Kısım

Sentil mahrukat imâlinin faidesi.

Senelerden beri başlarında İngiltere ve Almanya bulunan bazı memleketler, malırukatın idrojenasyonu meselesini devamlı bir faaliyetle tetkik etmektedirler; araştırmalar, bir taraftan kömürün doğrudan doğruya muamele görmesini, diğer taraftan, gerek muhtelif karbonizasyon usullerile elde edilen iptidaî katranların, gerek petrol taktirinden hasıl olan zait maddelerin muameleye tâbi tutulmasını istihdaf etmektedir. Bu etüdlere muhtelif bakımlardan ehemmiyet arzederler:

I — Cihan petrol istihsâlinin daimî bir şekilde artması dünyada mevcut olan petrol miktarının tahmin ve takdiri meselesini ihdas etmektedir : 1932 senesinde, kömürden istihsâl edilen enerji, 1913 senesine nazaran ancak % 4 nisbetinde artmış iken, yağlardan ve mayi mahrukattan istihsâl olunan enerji % 225 tezeyüt etmiş ve idrolik kuvvetlerden elde edilen enerji de % 166 nisbetinde çoğalmıştır (1). Petrol yataklarında yapılan istikşafın bugünkü vaziyeti dolayısıyla dünyada ne miktar petrol mevcut bulunduğu kat'î olarak beyan edilemezse de, bu miktar nihayet birkaç on senelik zaman ihtiyacına tekabül edebilecek kadar gibi görünmektedir; hâlbuki kömür asırlarca kifayet edecek miktardadır.

II — Sanayi sahasında tabik edilen idrojenasyon kömür tozlarının ehemmiyetini fevkalâde arttıracak mahiyettedir; hâlen bu maddeye karşı, petrolar, tabîî gazlar ve idrolik kuvvetler muvaffakiyetle rekabette bulunmaktadırlar.

III — Pek mühim miktarda ham petrol tasfiyesi icabettiren cihan benzin istihsâli, aynı zamanda, satışı mahdud olan mevaddı zaidenin büyük bir kısmının stok edilmesini-

[*] (Revue de l'Industrie Mineral).

[1] Kömürün idrojenasyonu. W. İdris Jones J. of the Soc. of Chemistr. Ind, 13.4.34

n: mucip olmaktadır; bu stokların, hususî bir muameleye tâbi tutulmak suretiie yeni-den benzin istihsâline müsait kılınması faydalı olacaktır;

IV — İdrojenasyonla elde edilen karbünler alelade karbünler — tabii benzinler, yahut "straight run", ve "cracking" benzinleri — faiktir. Bu son maddeler aşağı yukarı saf olan idrokarbürlerdir; meselâ benzol, benzin ile "homologue superieur" lerinin bir halkasıdır. Karbünlerin en kıymetli hassalarından biri de "antidetonnant", yani sademe hâdiselerine mukavemetli olmalıdır (2).

Karbünler infilâka mail olduklarından muayyen bir hadden fazla tazyik edilemezler. Benzin içinde yüksek nisbette aromatik karbürler bulunması, bugünkü karbürlerdekinden daha fazla bir "antidetonnant" hassası temin etmektedir; ve katalitik idrojenasyonu birçok parafinik ve siklanik karbürleri aromatik karbüre tahvil etmektedir, ve bu usulle elde edilen benzinlerin tefevvuku bu sebebdendir. Bu tahavül, benzin vürud borularında teraküm etmek suretiie silindirlerde "calaminage" lara sebep olan macunî maddeleri de azaltır; bu macunî maddeler bilhassa ölejinde hasıl olmaktadır (3).

İkinci Kısım

Teknik bakımından idrojenasyon.

Kömür ile benzinin kimyevî terkiplerinin mukayesesi halli icabeden meselenin mahiyetini gösterir. Uzvî menşeli olan kömür, karbon, idrojen ve mühim miktarda külden ve sonra oksijen, kükürt, azot ile, idrojenasyon reaksiyonlarında şiddetli mü-

[2] Proprietes generales carburants et des lubrifiants. E. Andibert, Conf. a la Ste Nat. de Rerfi. 13.11. 32.

[3] Les efforts faits en vue d'augmenter le rendement en essence à partir des petroles bruts (cracking, hydrogenation). Travers, Conf. à la Ste Ind. de l'Est, 8.1a.34

dahaleler yapabilecek az miktarda sair unsurlardan mürekkeptir. Petrol yataklarına gelince, bunlar idrokarbürlerle az nisbette ecnebî maddeler hali tabiiyelerinden ibarettir. Pek kesif olan Pensilvanya yağlarının esası parafin olup Teksas yağları büyük nisbette olefinler ve naftenler, Rusya ve Romanyaninkiler bilhassa naften itibarile pek zengindirler. W. İdris Jones aşağıdaki levha vasıtasile bu muhtelif terkipleri mukayese etmektedir (4).

Madde	Karbon	İdrojen	Oksijen azot kükürt	Poids moléculaire Ziraata aid sıklet
Kuru kömür (kül hariç)	82	5,4	12,6	2.000
Ağır yağ	88	7	5	270
Orta yağ	88	9	3	170
Benzin	87,5	12,5	0	100

Binaenaleyh mevzuu bahis olan şey, kömürün hususî bir muameleye tâbi tutulması suretiie şu neticelerin elde edilmesidir:

1 — İdrojen nisbetinin mühim miktarda artması;

2 — İhlâl edici maddelerin (oksijen, kükürt, azot) tardedilmesi;

3 — "Poids moleculaire" in 2.000 den takriben 100 e kadar indirilmesi.

A) Araştırmaların tarihçesi:

a) *Hararetin idrokarbürler üzerine tesiri:*

Bu hususta tanı bir etüd M. E. Audibert tarafından yapılmıştır (5) : İlk defa olarak Marcelin Berthelot, karbon ve idrojene ayrılmanın, ancak yekdiğerinden hasıl olan birçok mütevassıt karbürler teşekkülünden sonra elde edilebildiğini müşahede eylemiştir. Gerek teşekkül eden maddeler arasına talî reaksiyonların müdahalesinden gerek mücerrid vaziyette saf idrokarbürlerin pek

[4] J. of the soc. Chemical Ind., 13.4.34.

[5] Les principes en matiere de dedoublement thermique et l'hydrogenation des composes organiques (R, I. M., 1.9.33).

az olmasından dolayı pek güçleşen bu etüd ile pirojenasyon için asgarî bir hararetin zarurî bulunduğu müşahede edilmiştir; bu haddi asgarî bir "homologue,, lar servisi içinde "Poids moleculaire" ile makûsen mütenasip olarak tahavvül etmektedir. Müşa - hede olunan reaksiyonlar şunlardır:

1 — Parafinler $C_n H^{2n+2}$ parafinlere ve olejinlere ayrılmaktadır; çünkü C — C irtibatları C — H irtibatlarından daha süratlidirler (1);

2 — Yağlı serinin $C_n H^{2n}$ i olan olejinler, olejinlere ve asetilenik karbürlere ayrılmaktadır;

3 — Siklik serinin $C_n H^{2n}$ i olan siklanik karbürlere, parafinlerden daha sabit olup sikldeki karbonların adedine göre muhtelif maddeler vermektedir: 6 atomdan fazla C ihtiva eden sikler "cyclohexane" in "homologue" larını verirler. $[(CH^2)^7 - (CH^2)^5 - CH - CH^3]_3$ ve 4 karbon atomu ihtiva eden sikler açılmak suretile aynı adette karbon ihtiva eden olejinler verirler; 5 atom karbon ihtiva eden sikler bilhassa sabittirler;

4 — İdroaromatik karbürlere — Sikloegzan ve müştakkat — nüvenin dezidrojasyonu ile aromatik karbürlere tahavvül etmektedirler; çünkü c — H irtibatları C—C irtibatlarına nazaran daha kolayca kap - maktadır. $[(CH^2)^6 - GB^6 - f 3CH^2]$

5 — Benzin ve müştaklarından ibaret olan aromatik karbürlere kendilerine ait "aliphatique" karbürlere daha sabittirler; bu karbürlere hem bir ölejin ve meşbu "alcoyle" li aromatik bir karbür, hem bir parafin ve gayrimeşbu "alcoyle" li bir parafin vermektedir.

Bu esas reaksiyonlar yanında, talî mahiyette tekasüf reaksiyonları da hasıl olabilir: bu suretile olejinler, gerek yeni bir ölejin (iki molekül arasında tekasüf), gerek bir idroaromatik karbür (üç molekül arasında

tekasüf) verebilirler; exagonal nüvedeki veya yandaki silsilelerdeki C — H irtibatlarının kopması suretile aromatikler, difenillerin veya difenilmatan serisinin "homologue" larmı verebilirler.

Bu esas ve talî reaksiyonlar nihayet yekdiğeri üzerine binmek suretile, bir taraftan gitgide ağırlaşan karbürlere, diğer taraftan hidrojen intişarı ile beraber gitgide hafifleşen karbürlere husulüne meydan vermektedirler. Hülâsatan, bir hidrojen karbürünün pirojenasyonu şunları tevhit etmektedirler :

1 — Sağ zincirlerin müterakki ikileşmesi ile, gitgide hafifleşen parafinler;

2 — Gerek yukarıdaki parafinlerden, gerek 3 veya 4 unsurlu naftenik siklerin açılmasından gelen olejinler ;

3 — Gerek olejinlerin polimerizasyonundan, gerek idroaromatik karbürlere dezidrojasyonundan ve gerek naftenik siklerin izomerizasyonundan hasıl olan aromatik ve monosiklik karbürlere;

4 — Evvelkilerin teksif ile istihsâl olunan aromatik ve polisiklik karbürlere.

Nihayet şunu da söyliyelim ki, muhtelif reaksiyonlar esnasında intişar eden hidrojen, teşekkül eden karbürlere bazılarını teksif etmekte ve bu suretile nihaî neticeyi iğlâk etmektedir.

b) *İdrojenin idrokarbürlere ve kömür üzerine tesiri. Berthelot ve Sabatier tecrübeleri. Katalizin işe karışması.*

Berthelot uzvî maddelerin terkiibini tayine teşebbüs etmiş ve bunun için de idrojasyonu tahlil usulü ittihaz etmiştir. Muameleyh, idrojenu idrokarbürlere üzerine tesir ettirmek suretile şu hususâtı müşahede etmiştir:

1 — İşba edilen karbürlere tegayyür etmemektedirler;

2 — Gayri meşbu karbürlere haliişbaa gelmekte ve ayrıca da ikileşebilmektedir;

3 — Aromatik karbürlere tedrican yağlı

[1] Tibicheew'e nazaran (Technology and chemistry of Cracking), irtibat silsilesi içinde parafinlerin tahallüle temayülü « poids moleculaire » ile birlikte tezayüd eder.

serinin karbürlerine tahavvül etmektedir; bazen bu reaksiyonlarla birlikte tetkiki müşkül ikileşme hâdiseleri de vuku bulmaktadır.

1869 da Berthelot, pek ince bir hale ifrağ edilmiş kömürü asid iyodidrikle meşbu bir mahlûl ile muamele etmek suretile hidrojeni kömür üzerine tesir ettirmiştir; bir kaç saat sonra irca alâmetleri müşahede etmiş ve hidrojen tesbiti reaksiyonlarının şiddetle hararet neşrettiğini görmüştür; halbuki "de-doublement" reaksiyonları hafifçe hararet yutucudurlar.

Alelade hidrojen hiç bir netice vermemektedir; fakat asid iyodidriğin inhilalinden elde edilen hidrojen hususî bir tesire maliktir; bu hassa, Sabatier'yi katalizin keşfine sevketmiştir. Bu zatın 1897 de başlayan çalışmaları Berthelot tecrübelerinde pek zayıf olan reaksiyon süratini artmaya sevketmiştir. Katalizörlerin tesiri şu neticeleri tevliid etmektedir.

1 — Bütün çift irtibatların Berthelot tarafından da müşahede edilmiş olan işbaı;

2 — Alelade tazyikte ve alçak hararete egzagonal nüve açılmamaktadır; binaenaleyh aromatik karbürler hidroaromatiklere tahavvül edebilmekte, ve fakat parafinlere tahavvül edememektedirler;

3 — intibak hassası (souplesse) artmakta ve bu suretle bazı terkiplerin teşekkülü safhasında reaksiyon durabilmektedir;

4 — Asid iyodidriğin tahallülüne muhtaç olmaksızın doğrudan doğruya alelade hidrojenin kullanılması imkânı hasıl olmaktadır;

5 — Reaksiyon harareti alçalmakta ve bir çok tekasüf reaksiyonları ağırlaşmaktadır;

Sabatier, katalizör muvacehesinde, muamele görmesi matlûp olan maddenin buharları ile hidrojenen mürekkep bir halitayı dolaştırmıştır. İdrojenasyon hâdiseleri hararet neşredici olduklarından, hararet alçaldıkça tahavvül nisbeti artmaktadır. Binaenaleyh şu güçlûkle karşılaşılmaktadır: hararet arttığı zaman muvazene gayri müsaid bir istikamette tebdili mekân etmek-

tedir; halbuki muamele gören maddelerin dolaşma sür'ati kâfi bir halde muhafaza edilmek istenildiği zaman hasıl olacak hararet zarurî olarak hayli yüksek olur.

Norman, mayi safhada iş görmek suretile bu güçlûğün önüne geçmiştir; bunun için, muamele görececek madde ile katalizörden mürekkep olan ve münasip bir hararete tutulan bir halita içine bir hidrojen ceryanı dolastırmıştır. Binaenaleyh bu suretle, mayi içindeki hidrojenin tekasüfünü arttıracak şekilde tazyik tahtında iş görme vaziyeti hasıl olmaktadır. Filhakika 1901 de îpatef, reaksiyon sür'atinin tazyikle beraber ehemmiyetli miktarda arttığını müşahede etmiştir; esasen bu bir hacım azalması icabettiren reaksiyonlara tatbik edilen Le Chatelier kanunlarının bir neticesidir. Muayyen bir tazyik tahtında, hararet ne kadar alçak olursa randıman o kadar daha iyi olur. Binaenaleyh güç olan şey, alçak hararetle tesir yapabilen nadir katatizörlerin bulunmasıdır.

c) Bergins tarafından elde edilen ilk neticeler.

Bergins usulleri şimdi sanayi sahasında tatbik edilebilmektedir. Mumaileyhin ilk tecrübelerinden aldığı neticeler şunlar olmuştur (1) : % 10 kül, % 5 su ihtiva eden ve % 40 ağır kömür yağı ile % 5 "Luxmasse" karıştırılmış olan pek ince toz haline ifrağ edilmiş 1000 kilo kömürü 300 ilâ 350° hararete ve 150 ilâ 200 at mosferlik tazyik tahtında hidrojenle muameleye tâbi tutmak suretile: doğrudan doğruya otomobillerde kullanılabilmek 150 kilo benzin, 200 kilo orta yağ, 140 kilo mazot, 5 kilo ammoniyak, ve küller de dahil olmak üzere 240 kilo kok elde etmiş, ve şunları müşahede etmiştir:

1 — İdrojenin kömür üzerine tesirinden hasıl olan hararet kömür yağla karıştırıldığı zaman massolunmaktadır;

[1] Journal of the Soc. of Chem. Ind., 13/4- 34.

2 — İdroyen itibarile fakir olan kömürlerle antrasite idroyen verilmezse de en genç kömürler (linyit, bitümlü) kolayca idroyenlenebilir;

3 — Katalizörler, ağır moleküllerin polimerizasyonuna mani olurlar;

4 — Yüksek hararete ve büyük tazyik altında iş görmek lâzımdır.

Fakat reaksiyonun randımanı pek zayıftır ve elde edilen maddeler, hafif idrokarbürler bakımından pek fakirdirler.

d) *Fischer ve Tropsch'in araştırmaları.*—

Bu araştırmalar, kömürün doğrudan doğruya idroyenlenmesi ile alâkadar olmamakla beraber, burada zikredilmeleri lüzumlu görülmektedir. 1932 de Fischer ve Tropsch, CO ve idrojenden mürekkep bir halitayı, adı tazyik tahtında ve kobalt ve manganez gibi nikel esaslı bir katalizör muvacehesinde tesire tâbi tutmuşlardır; bu suretle, mayi ve gaz halinde idrokarbürlerle sulb parafinden mürekkep bir madde ile muameleye tâbi tutulan beher m³ başına 190 gramlık mayi randımanı elde edilmiştir.

Bu zevat, fazla miktarda idroyen muvacehesinde ve tazyik tahtında CO ve idroyen tertibini tetkik etmişlerdir (1); bu tecrübede kullanılan katalizör, kalevi bir maddeye batırılmış demir yongalarından ibaretir; tecrübe 410° hararete ve 150 atmosferlik tazyik altında yapılmıştır. Bu suretle, setonlar, aldeidler ve alkollardan mürekkep sulu bir tabaka ile "synthal, tesmiye edilen ve otomobillerde hafif karbüran olarak kullanılabilmesi mühtemel olan yağlı bir tabaka elde edilmiştir. Bu "synthal" pek alçak bir "point - clair" ile 7540 kalorilik harurî bir kudrete malik bulunmakta ve — 30 de tasallüp etmektedir.

Fischer ve Tropsch usullerine makalemizin dördüncü bahsinde tekrar avdet edeceğiz. Bir kaç seneden beri mütemadi terakiler, lâboratuvarlarda yapılan tecrübele-

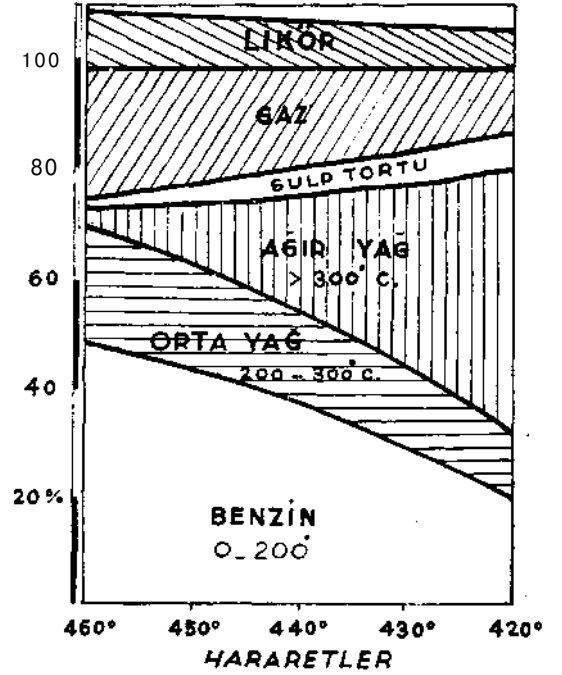
rin hakikî sanayi tatbikatına inkılâbını tesiri etmektedirler.

B — *Bugünkü teknikler. İdroyenasyon usulleri.*

Vermiş olduğumuz malûmattan, İdroyenasyon reaksiyonunun "mütehavvil" leri derhal istihraç edilebilir.

a) *Hararetin tesiri.* — İdroyenasyon reaksiyonlarının gerek hararet neşredici, gerek muavede kabiliyetinde "reversible" olmalarından dolayı, reaksiyonun sürati hararetle beraber artmakta, ve buna mukabil hararet azaldıkça muvazene, tahavüle müsaid olan şekilde değişmektedir. Sulb, mayi ve gaz halindeki kısımlar üzerine hararetin tesiri K. Gordon diyagramında gösterilmiştir. (Şekil 1); diyagramın "abscisses"

REAKSİYON MÜDDETİ : 2 SAAT)



Şekil - 1

mihveri üzerine de kömürden istihşâl olunan maddelerin % nisbeti nakledilmiştir (2).

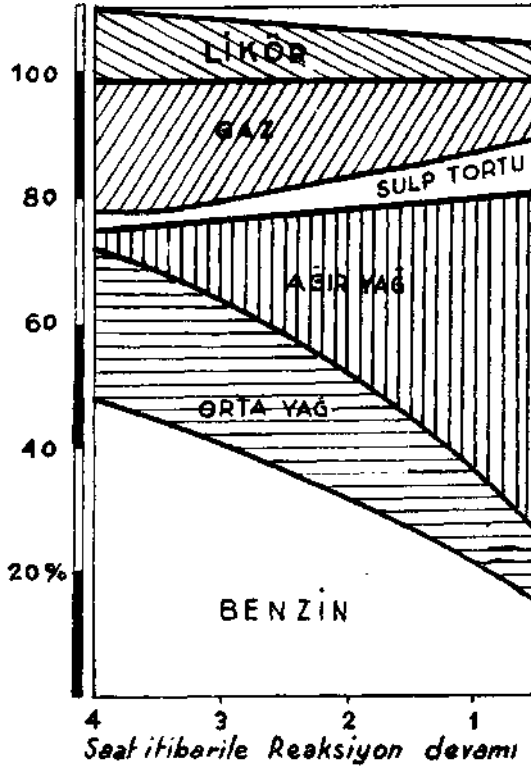
[1] Revue de Chinie inci., No. 514, Oct. 34.

[2] J. of the Soc. of Chem Ind. 13.4.34.

b) *Reaksiyon müddetinin devamı.*

Muayyen bir hararete, reaksiyon müddetinin devamı, elde edilen benzin ve orta yağ miktarlarının tezayüdünü ve ağır yağ ile sulb tortunun azalmasını mucip olur. K. Gordon'un ikinci diyagramı (şekil 2), 440 derece hararete ve "o" saatten 4 saate kadar tahavül eden bir müddet zarfında elde edilen maddelerin nisbetini göstermek tedir.

HARARET 440



Şekil - 2

c) *Tazyikin tesiri.*

Reaksiyon hacim küçülmesi ile birlikte olduğundan, tazyik tezayüdü vasıtası ile suhulet kesbedeceği tabiidir: bu tazyik aynı zamanda, tahallülün başlaması için lâzım gelen hararet derecesini düşürecek ve gaz ile sulb tortu nisbetini azaltacak, ve bununla birlikte "naphte -

ne" ler itibarile meşbu olmiyan karbürlerin polimerizasyonunu teshil edecektir. Esasen iktisat fikrile tazyik *azamî* olarak 250 atmosferden yukarı çıkarılmıyacaktır.

e) *İdrojenin dolaşma süratinin tesiri.* —

Bu sürat, idrojenle muamele görececek madde ve katalizör arasında sıkı bir temas muhafaza edecek surette pek büyük olmalıdır.

d) *Muamele gören kömürler cinsinin tesiri.*

1 — *Kömürlerin anasırı asliyesi.* — Maden kömürü terkibine dahil olan karbon, eskiden beri zannedildiğinin aksine olarak, saf bir halde bulunmaktadır. Karbon, kimyevî terkipler şeklinde bulunmakta olup kömürlerin mutedil bir tahammuzu mezkûr terkiplerin kısmı azâminin aromatik olduğunu göstermektedir. Bundan maada, maden kömürü mikroskopta tetkik edildikte, "vitrain", tesmiye edilen tesallüb etmiş elmasiye kıvamında amorf bir madenden teşekkül ettiğini ve bu madde içinde de nebatat döküntüleri mevcut olduğu görülür. Tefrik ve temyiz edilebilmiş olan zahiren çizgili bünyeli "fusain", keskin parçalar şeklinde kırılan ve mat "spare" kömürü olan "durain" ve "durain" ile vitrain,, arasında mütevassıt vaziyette olan "clarain" bilhassa tayyar madde nisbeti itibarile kimyevî bakımdan farklıdır.

"Fuel Research Board" tarafından teşebüs olunan araştırmalar, gerek "vitrain" gerek "durain" ve gerek "clarain" in, idrojen tesirine tâbi tutuldukları zaman aynı şekilde değıştiklerini göstermiştir; buna mukabil "fusain" hiç tegayyüre uğramaktadır (1). Diğer taraftan bu araştırmalar, antrasit müstesna olmak üzere, idrojen nasyona tâbi tutulan bilcümle ingiliz kömürlerinin tatmin edici randımanlar verdiğini isbat etmiştir.

Muhtelif kömürlerin ihtiva ettikleri idrojen miktarları arasındaki fark küçüktür;

[1] Kömürün idrojenasyonu. H—O. Greenwood, Colliery Guardian, 20.11.30

fakat kömürdeki oksijen miktarı karbon miktarı ile makûsen mütenasiptir. Nazarî olarak kömür ne kadar çok karbon ve binaenaleyh ne kadar az oksijen ihtiva ederse benzin randımanı o kadar yüksek olacaktır. Tatbikî olarak da, fazla karbon., ihtiva eden kömürler daha ziyade gaz ve gayri mahlûl uzvî maddeler vermekte, ve aynı zamanda daha büyük bir reaksiyon hacmi icabettirmektedirler.

2 — "*Ulmine*" ler. — Nebatatin tehamüründen sonra bakî kalan aromatik "lignine", "humique" asidlerin esasını teşkil eder; M. Grussarda nazaran, "sodique" bir mahlûl muvacehesinde havada bırakılan saf "lignine" "acide humique" yumakları hasil etmektedir. Bu asid, mutedil bir tahammuz tâbi tutuldukta, aromatik bir madde gibi tahavvülât gösterir. Kolloidal mahiyette olan bu "ulmine" ler fasilesi, çok oksijen ihtiva etmektedir; terkibi de, C^2H^2O formülüne hissedilir derece yakındır. Aynı zamanda maden kömürü maddesinin % 75 ilâ 85 ini temsil eder, ve hidrojenasyon reaksiyon üzerine müsait bir tesir icra eyler (1).

3 — *Küller*. — Şiddetle koklaşmış bir maddenin teşekkülüne sebep olan kalevî oksidler, reaksiyon üzerine zararlı bir tesir yaparlar; binaenaleyh külleri teşkil eden maddeler, ya mutedil ya hafifçe hamızî olmalıdırlar. Tatbikî olarak, İngilterede yapılan tecrübeler, pek az küi ihtiva eden yıkanmış kömürler üzerinde icra edilmiştir.

"Imperial Chemical Industries Ltd" şirketi, "alcalinoterreux" küllerin zararlı tesirini bertaraf eden bir usulü tekemmül ettirmiş bulunmaktadırlar: % 0,5 ilâ % 1 CCl_4 ü kömür özü ("pulpen) ne karıştırmak ve hamızî muhitte iş görmek suretile çalışılmaktadır; CCl_4 ün infisahı neticesinde "synthese,, tübü içinde hasil olan asid

[1] Bitümlü kömürün hidrojenasyonu. K. Goron, iron and Coal Tr. Rev., 21.7.33

kloridik, küllerin kalevi unsurlarını tadil etmektedir (2).

4 — *Talî unsurlar*.

Kömürde bulunan takriben % 5 nisbetindeki recine ile % 2 nisbetindeki idrokarbürlerin reaksiyon üzerine tesirleri pek zayıftır.

f) *Muamele gören kömür büyüklüğünün tesiri*.

Temas sathının büyümesi reaksiyonu kolaylaştırmaktadır. Bunun için kömürler 0,1 μ ilâ 1 μ e kadar küçültülmektedir. "Aniline", "pyridine" veya "quinoleine" ile ihzar edilmiş kolloidal mahlûller kullanıldığı zaman tam bir hidrojenasyon müşahede olunmaktadır (3).

g) *Katalizörlerin tesiri*. — İdrojenasyonlar çok yavaş reaksiyonlardır; binaenaleyh katalizör kullanılmasını icabettirirler. Bu katalizörlerin bazı şeraiti tahakkuk ettirmeleri lâzımdır:

1° — Talî reaksiyonları yalnız arzu edilen maddelerin istihsaline müsaid olacak şekilde tahdit etmek suretile reaksiyonu esas safhasına doğru sevk etmek. Bu vasıf, kömür hidrojenasyonu katalizörlerinin vasfı barizidir: bu katalizörler ammoniyak ile metanolin sentezi için bilhassa reaksiyonu tesri etmekte, ve kömür mevzubahis olduğunda, teşekkül eden maddelerin mahiyeti üzerinde mühim bir tesir icra etmektedirler. Bu hâl, katalizörlerin mahiyet ve tesirlerinin matlûba muvafık bir şekilde tayin ve tanzim suretile pek muhtelif sahalarda kullanılacak karbüranlar istihsaline müteallik bir sürü meseleler tevhit eder;

2° — Katalizörler, reaksiyonu tesri etmelidirler;

3° — Katalizörler, mayi maddelerle idrojenin terkibini kolaylaştırmalıdırlar;

[2] Billingham ingiliz madenlerinde kömürün hidrojenasyonu. Ch. Berthelot, Genie Civil, 7.12.35.

[3] J. of the Institute of Fuel, teşrinivevvel 35.

4° — Katalizörler, oksijen, kükürt azot gibi zaid maddeleri bertaraf etmelidirler.

5° — Katalizörler, kolayca tagayyür etmemeli veya aslı haline irca edilebilmelidir.

Khing ve Florentin (1), 3 katalizör grubuna lüzum olduğunu isbat etmişlerdir:

1° — "Hydroxyle" ler gruplarını bertaraf etmek suretile yüksek hareketlerde mütevazin moleküllerin tahallül noktasını alçaktan "deshidratant" katalizörler. Bu katalizörler, faraza Al^2O^3 ve CrO^2 olabilecektir; bidayette yapılacak 750° de bir ısıtma kendilerinin suyunun hafzedecek ve bu suretle mesamatlıklarını ve mas kabiliyetlerini arttıracaktır;

2° — Oksidönikel veya oksiddömolibden gibi "hydrogenant" katalizörler;

3° — Polisiklik nüveli olan ve yüksek hararete dayanan aromatik karbürlerin tahallülünü temin eden "koparma" katalizörleri. Bu katalizörler, hidrojenan katalizörlere "acide selenieux" ilâvesi ile elde edilmekte, ve daha iyi bir temas temin edebilmek üzere kolloidal toz halinde kullanılmaktadır. İdrojenin halita içine hululü halitanın yüksek hararete pompalanması ile temsil edilmektedir. Bu suretle daha iyi bir hararet muvazenesi tahakkuk ettirilmekte, ve kolloidal katalizörün "teressübü,, ne mani olunmaktadır (2).

Katalizörlerin tesir tarzı muhtelif faraziyelere mevzu teşkil etmiştir: bilhassa Sabatier ile alman mühendislerinin *faraziyelerini*, ve Willstater, Bodenstein faraziyelerini ve nihayet H. Audibert'in tedricî idrojenasyon nazariyesini zikredelim. Bu hususta (3) No. lu notta gösterilmiş olan neşriyata müracaat icabeder.

[1] Beynelmilel üçüncü bitümlü kömürler kongresi, Ch. Berthelot Revue de l'Ind. Min. 1.4.32.

[2] Revue de Ch. Ind., II inci teşrin 34, No 515

[3] Gayrî mütecanis katalizin mahiyeti. Audibert, Revue de l'Ind. min., 15.1.34.

Katalizörler tesirinin amelî neticeleri.— Kömürden idrojen reaksiyonunun başladığı hararetin alçalmasından ve idrojenin massı işinin sürat kesbetmesinden başka, katalizörler sayesinde gaz ile gayri mahlûl maddeler miktarının azaldığı, ve mayilerin ve bilhassa muntedik yağlar miktarının arttığı müşahede olunmaktadır. Katalizörlerin fenalîk ve esasî maddeler miktarı üzerinde de tesiri vardır (4).

En mühim olan katalizörlerin teşekkül eden maddelerin mahiyeti üzerine olduğu kadar miktarı üzerine de müessir olmasıdır bir taraftan, pek şiddetli bir ayrılma ("scission"), gayri meşbu karbürlerin ve tekasüf maddelerinin teşekkülünü intaç etmekte; diğer taraftan, fazla devam ettirilen bir idrojenasyon "methane" teşekkülüne ve metalleri olan kalay, kurşun ve jermaniyobüyük bir idrojen istihlâkine sebep olmaktadır (5).

Evvelâ katalizör olarak dördüncü grup metalları olan kalay, kurşun ve jermaniyoma ait emlâh kullanılmıştır. Bu vesile ile bilhassa müşahede edilmiş olan şeyi, jermaniyom ihtiva eden kömürlerin diğer kömürlere *nazaran* idrojenasyona daha müsait olduğudur, ingiltere'de yapılmış olan tecrübelerine ait bir raporda, en müessir katalizörlerin SnO^2 ve ZnO , ve sonra Fe^2O^3 ile TiO^2 den mürekkep bir halita olduğu bildirmektedir (6). Hâlen, altıncı grup metalleri olan molibden, tungsten ve volfram tercih edilmektedir; bu metallerin oksidleri daha faaldirler. İptidâî katranın idrojenasyonu için en iyi katalizör üzerine kükürt ilâve edilecek molibdatammonuyomdur; yağlar randımanı % 86 olup bunun % 34,1 i 170° den aşağıda tekattür etmektedir.

[4] J of the Soc. of Chem. Ind., 13.4.34.

[5] Probleme grosstechnischen Hydrierungs-Verfahren, C. Bosh, Die Chem. Fabrik. 10.1.34.

[6] İdrojenin kömür üzerine tedricî tesiri Colliery Guardian, 17.11.83

1934 senesi teşirini evelinin 21 inden 27 sine kadar Pariste inikad eden 14 üncü Sınaî Kimya Kongresinde, "Fuel Research Station" idaresinin müdürü olan M. F. S. Sinnatt ile aynı idarenin baş kimyageri olan M. J. G. King, "Fuel Research" tarafından muhtelif ingiliz kömürlerinin idrojenasyon derecesinin ölçülmesi ve ilâve edilen katalizörlerle bu katalizörleri taşıyan mayı maddelerin "fractionnement,, dan sonra elde edilen maddeler üzerine yaptığı tesirin tayini için tevessül edilen araştırmalar hakkında pek mühim beyanatta bulunmuşlardır; bu beyanata nazaran, muameleye tâbi tutulan kömüre, kendi ağırlığının % 0,01 ilâ O 2,5 nisbetinde Sn (OH)² ilâve edilecek olursa, idrojen daha ziyade masedilmektedir. Molibdatdammoniyom daha az tatmin edici bir netice vermektedir. Yapılmış olan tecrübeler neticesinde, katalizör bulunmadığı zaman reaksiyon yapmayan bazı kömürlerin katalizör muvacehesinde pek kolayca reaksiyon yaptıkları da görülmüştür.

Diğer bir tecrübe serisi, kömürün tam idrojenasyonu suretile mayı maddeler bakımından yüksek bir randıman elde edilmesini istihdaf etmiştir. Yapılan tecrübeler, aşağıdaki levhada görüldüğü gibi, katalizörlerin elde edilen yağların terkihi üzerine olan tesirini tebarüz ettirmiştir :

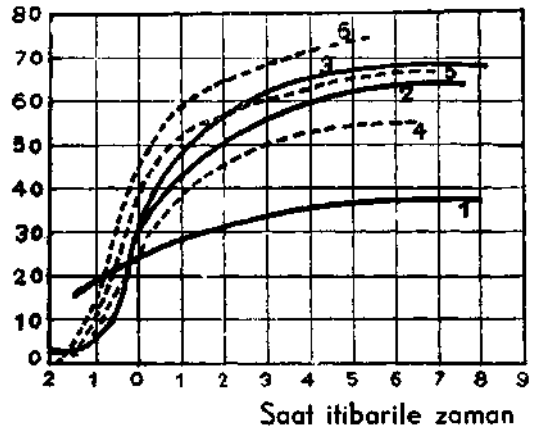
Katalizör (Kömür ağırlığına nazaran % nisbeti)	Yağlar kaynama noktası : 360°		
	Fenoller	Esaslar	Mutedil yağlar
Katalizörsiz	3,19	1,20	17,1
Oksiddöbüzümüt (% 2,5)	3,15	0,90	11,7
Sn (OH) ² (%0,05)	5,7	1,5	26,3
- (%0,1)+ MoO ² (%0'1)	4,81	1,51	25,4

Mayı bir taşıyıcı madde ("vehicule") nin tesiri.

Bu tesir 3 başlıca kısma ayrılır : 1) hararetin daha iyi tevezzüünü mümkün kılar; 2) kömür zerrelere yağ içinde dağılırlar; 3) idrojen bu mayı içinde mahlûl -dür.

* "Taşıyıcı madde" mühim bir rol oynar, şu itibarla ki, yağın "poids moleculaire" i ne kadar küçük olursa, kömürün yağ içinde erimesi de o kadar kolaylıkla vaki olur (1).

Tecrübelerden alman neticeler (şekil 3) teki diyagramda gösterilmiştir. Bu diyagram, kullanılan kömürün % nisbeti şeklinde, tekasüf eden mayiın mikdarı yekûnunu zaman itibarile göstermektedir:



Şekil - 3

Kullanılan kömürün % nisbeti itibarile tekasüf eden mayiın mikdarı yekûnu

Mayı taşıyıcı madde kullanmadan iş görüldüğü zaman katalizör ilâve edilmesi, istihâl süratini ve randımanı arttırmaktadır; aynı iyi neticeler, katalizör ilâve edilmeksizin, kömür hamuruna nazaran 1/1 nisbetinde bir "taşıyıcı madde" ilâvesi suretile dahi elde edilmektedir. Hem katalizör, hem de "taşıyıcı madde" ilâve edilmesi daha tatmin edici neticeler vermektedir.

"Fuel Research Station" kömürün idrojenasyonu meselesi ibtidaî katranların ve katranın taktirinden hasıl olan maddelerin idrojenasyonu meselesini birlikte tetkik et-

[1] The Institue of Fuel, Kanunuevvel 33

miştir. Bu son maddeler için en iyi katalizör, madde iptidaiyeden hasil olma idrojenzulfürenin molibdatdammoniyom üzerine tesir ettirilmesi suretile elde edilen sülfatdömolibdendir. Katalizör, alümin "gel" inden ibaret olan bir mesned ("support") tarafından daha faal kılınır. Mesned olarak silis "gel" i kullanılacak olursa, 500° de ve havada tahammuz ettirilmek suretile katalizör yeniden aslî haline irca edilebilir. Benzin randımanı, muameleye tâbi tutulan katran yağı ağırlığının % 54,4 ünü bulmuştur.

Katalizörler hakkındaki bu etüdü bitirmeden evvel şunu da kaydedelim ki, esas molibden ve tungsten olan katalizörler kükürtten müteessir olmamakta halbuki esas nikel ve kobalt olan katalizörler pek kolayca bozulmaktadır.

M. Travers 8 Kânunuevvel 1934 tarihinde "Societe Industrielle de l'Est" de vermiş olduğu bir konferansta katalizörlerin ne suretle yeniden ihya olunduklarını anlatmıştır: 440° de de adı tazyik tahtında, molibden ve tungsten sülfürleri metal haline rücu etmektedirler. Metal evvelâ sülfürleşmekte ve sonra tekrar metal haline rücu etmekte olduğundan ne tebellür etmekte ne de eskimekte ve bu suretle de kendisile temas halinde olan idrojen daha faal olmaktadır.

Üçüncü Bahis

Mülhak meseleler idrojen istihsâli, hararetlerin tanzimi, tertibatı.

A) İdrojen istihsâli.

İdrojen meselesi, idrojenasyon usulünün sınaî inkişafı için hayatî bir ehemmiyeti haizdir; elde edilecek benzinin nihâli maliyet fiatı büyük bir nisbet dahilinde, idrojenin m³ nın fiatına tâbidir.

İdrojen istihlâkinin sebebi muameleye tâbi tutulan maddelerden H/C nisbetini ehemiyetli derecelerde arttırıcı mahiyette

olan reaksiyon tarzından ibaret olmayıp bu hususta bazı mülhak sebepler de vardır; bu sebeplerin başlıcaları şunlardır:

1. — Kükürt, oksijen ve azot gibi safiyeti ihlâl edici maddelerin idrojen sülfüre, su ve amonyak şeklinde bertaraf edilmesi;

2. — İbtidâî maddelerden bir kısmının gaz haline, ve bilhassa metan haline ifrag edilmesi;

3. — Devre içinde muhafaza edildiği takdirde idrojen için lâzımgelen kısmı tazyiki azaltacak olan metanın bertaraf edilmesi; bu "purge" idrojeni esasen kısmen yeniden ihya edilebilir (1).

Bergius usulü ile imâl edilen bir ton benzin, halen 2000 m³ idrojene lüzum göstermekte, ve bu idrojen kok ocakları gazından istihsâl edildikte metre mikâbı 0,18 franga mal olmaktadır. Fischer ve Tropsh usulü ile, bir ton benzin, üçde biri idrojenden ve üçde ikisi su gazından mürekkeb bir gazdan 10.000 metre mikâbı icabettirmekte ve bu gazın metre mikâbı 0,127 franga mal olmaktadır (2). Kullanılan idrojen hissedilir derecede H² S den muaf olmalı ve safiyeti % 95 ilâ % 97 raddelerinde bulunmalıdır (3).

En basit idrojen menbaı sudur, fakat elektroliz ameliyesi metre mikâbı başına 3,5 kwh sarfını icabettirir. idrojen gitgide sınaî gazdan elde edilmektedir (kok ocakları gazı, alçak hararete karbonizasyondan hasil olan gaz "cracking,, gazı,, su gazı, ve.)

Su gazı esasından hareket edilecek olursa, 200 atmosferlik tazyik edilmiş 1000 metre mikâbı idrojen, 700 Kg. kok ve 800 kwh lik bir elektrik sarfiyatı icabettirmektedir. Leuna'daki I. G. F. müessesesi su gazını

[1] Mahrukatin idrojenasyonunda idrojen meselesi » Societe Nat. des Recherches > de Konferans, Jacque, 11.3.33

[2] Milli bir sentetik mahrukate meselesi Ch. Berthelot, Genie Civil 18.1. 36.

[3] Die. Chem. Fabrik, 10.1.34

bir Winkler gazojeni içinde linyitten istihâl etmektedir (1).

(Şekil IV). Billingham'daki I. C. I. müessesesi keza su gazını kullanmaktadır. Halen Fischer ve Trop.sch usulü için mühim bir basitleştirme tetkik edilmektedir; bu tetkikatın mevzuunu, $CO + 2 H^2$ halitasını doğrudan doğruya temin eden bir gazometre bulmak yolunda araştırmalar teşkil etmektedir (2).

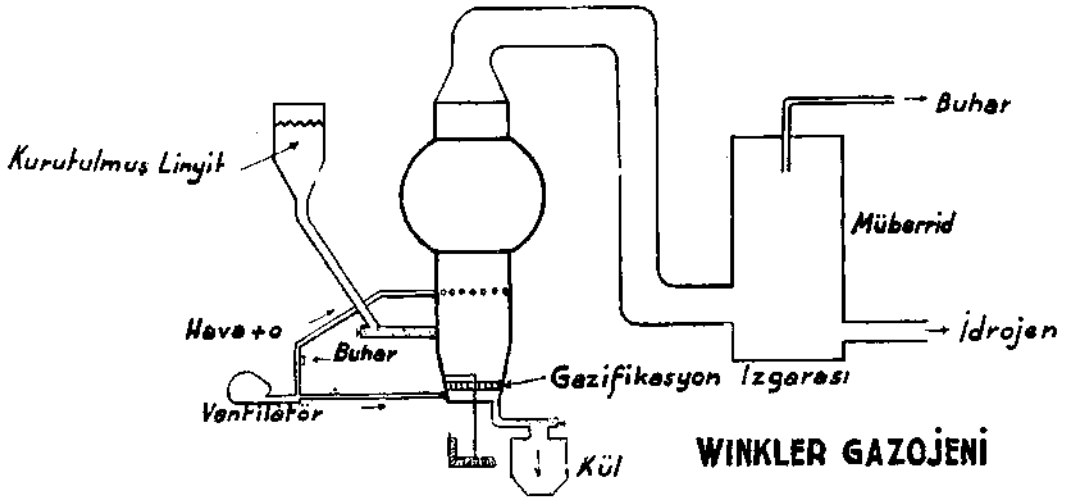
Tatbik edilmekte olan diğer müteaddid usullerden, bilhassa şunları zikrederim:

a) Metandan "cracking" usulü ile % 85 hidrojen ihtiva eden bir gaz istihâl edilmektedir;

tası, bir nikel milhi ile işba edilmiş olan alüminli refrakter maddeler üzerinden geçirilmektedir;

d) Hararet tesiri altında tabii gazların idrojen ve is halinde ikiye ayrılması;

e) I. G. müessesesi tarafından tahakkuk ettirilmiş olan idrojen karbürlerinden su gazına tahvil edilmesi; Mr. Travers'e nazaran, bu usul sayesinde su gazından elde edilen idrojenin maliyet fiatı % 30 tenezzül etmiştir. Tahallül, gerek su buharı ve hariçten verilen hararetle (Şekil V deki cihaz vasıtası ile) genel hareket icabettirmiyen bir oksijen ve su buharı halitası ile elde edilmektedir;



Şekil - 4

b) Metan ile yüksek idrokarbürlerin ve bilhassa idrojenasyondan mütevellid zaid gazların su buharı ile muamele edilmesi;

c) Amerika Birleşik Devletleri Maadin idaresinin kullandığı usul (3) : 1100 derece hararete bir metan ve su buharı hali-

f) Antrasitin 900 derece hararete doğru koklaşması; bir ton antrasit, % 74 hidrojen ihtiva eden 300 metre mikâbı gaz vermektedir (4).

B) Hararetlerin tanzim ve idaresi meselesi.

Gerek idrojenasyon reaksiyonları, gerek bunlara bağlı olan talî reaksiyonlar şiddetle

[1] Mahrukatin idrojenasyonunda idrojen meselesi, < Societe Nat. des Recherches > de konferans, Jacque, 11.8.33

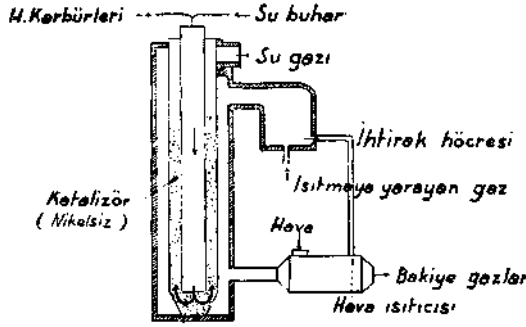
[2] Genie Civil, 18.1.36

[3] I. C. I. Usulü vasıtası ile maden kömürün idrojenasyonu, Genie Civil, 18.6.32.

[4] 1935 Biynelmile Kimya kongresi, Ch. Berthelot'nin beyanatı.

hararet neşredicidirler: binaenaleyh işe karışan mühim miktardaki harareti tahliye etmek icabeder. Saniyen reaksiyon ancak dar hararet hududları dahilinde münasib bir randıman vermektedir: Bu hududlar tevavüz edilecek olursa derhal talî reaksiyonlar hasıl olur, ve bunun neticesinde malzeme için çok tehlikeli olan azim miktarda hararetler vücuda gelir.

Binaenaleyh hararetlerin tanzim ve ayar edilmesi lâzımdır; bu meselenin halli ise hem maddei iptidaiyelerin miktarına hem de katalizörün tegayyür etmemek kabiliyetine bağlıdır. Bundan da katalizörün ihya edilmesinin başlıca bir ehemmiyet arz ettiği anlaşılır.



Şekil - 5

İdrokarbürlerden hidrojen istihsaline yarayan I. G. F. cihazı (Su buharı vasıtası ile hidrojen karbürlerinin tahallül ettirilmesi suretile su gazı istihşâli, endirek teshinli cihaz)

Hasıl olan kaloriler, gazların reaksiyon hücresi etrafında dolaştırılması ile tahliye edilebilir (1). Soğuk gazlar reaksiyon hücresinin muhtelif seviyelerine de sevk edilebilir.

Başka bir mesele de hasıl olan hararetlerin ziyama meydan verilmemesidir: tertibatın basitleştirilmesi ve usulü veriminin ucuzlatılması için hasıl olan ziyalarla reaksiyon hararetinin tevzin edilmesine çalışmak lâzımgelmektedir.

[1] Die Chemsche fabrik, 10.1.34.

C) Tertibat meselesi.

Bu tertibat, hidrojenle kükürdün aynı zamanda tesir görecekları 500° hararete mütehammil olmalıdır; kükürt, sülfürdöfer husulüne sebep olmakta ve bu madde de sıva şeklinde boruları kapamakta ve bu suretle "recuperateur" ler içindeki hararet mübadelesini güçleştirmektedir. hidrojen, $Fe^3C + 2H^2 = 3Fe + CH_4$ reaksiyonun mucibince, karbonlu sert çelikler içinde bulunan "cementile" i icra etmiştir.

I. G. F. müessesesi, cihazların dahilî örtüsü olarak, demir ve çinkodan müteşekkil bir çinko sıvası kullanmıştır.

Malzeme dahi, hararet ve tazyik tesirine tahammül edebilecek mihaniki bir sağlamlığa malik olmalıdır. Bütün bu şeraitin heyeti umumiyesi, az miktarda molibden ve vanadium ihtiva eden kromlu çelikler istimali suretiyle tahakkuk ettirilmiştir; bu metal, wolfram ilâvesi suretile daha eyileştirmektedir. Bununla beraber Bergius usulü, gerek Kartalız tüblerinin tertibatı, gerek bunların imâli için münasib olan metallerin seçilmesi bakımından en mükemmel şeklini bulmuş değerlidir (2).

Dördüncü Bahis

Bugünkü sınaî tatbikat ve tatbikattan alınan neticeler

İlk Bergius usulü, ilk tesisat masraflarının fazla yüksek ve randımanının zayıf, olmasından (1926 da, sıklet itibariyle % 45), "raffinage" ameliyesi esasında yağ zayıtının yüksek olmasından (% 40), ve nihayet hidrojenin kâfi miktarda tesbit edilmemesinden dolayı, sınaî sahada tatbik edilmiyordu (3).

[2] Genie civil, 18.1.36.

[3] Kömürün ve ibtidai katranın hidrojenasyonu. Ch. Berthelot, Genie Civil, 3 ve 10.3.34.

Fakat o zamandan beri, bilhassa Almanya ve İngiltere'de olmak üzere *muazzam* terakkiler yapılmıştır. Almanyada 1936 senesinde linyit idrojenasyonundan 600.000 ton ve maden kömürü idrojenasyonundan 150.000 ton sentetik karbüran istihşâli teemmül edilmekte idi. 1934 senesinden itibaren, linyit müstahsilleri, hükümet tarafından vuku bulan davete icabetle, Bergius, usulünün istismarını istihdaf eden bir şirket kurmuşlardı ("Braunkohlen - Benzin A. G. ,) Leuna'daki "Interessen Gemein - schaft Farbenindustrie,, fabrikasının genişletilmesi 1935 de bitirilmiştir; bu genişletme sayesinde senevi 350.000 ton benzin istihşâli teemmül olunmaktadır; bu mikdarm dörtte biri linyitlerin idrojenasyonundan, dörtte üçü katranlarla petrol yağlarından elde edilecektir.

İngilteredeki "Imperial Chemical Industries Ltd., şirketi, 1931 senesinden beri Billingham'da yevmî 15 ton bitümlü kömürü muameleye tâbi tutmakta, ve sıklet itibariyle % 62 benzin randımanı elde etmekte idi. Araştırmalar için bir milyon liradan fazla para sarfettikten sonra I. C. I. şirketi, cem'an 8 milyon liraya malolan bugünkü Billingham fabrikasını mükemmel bir şekle ifrağ etmiştir. Bu fabrika 15 şubat 1935 de faaliyete geçmiş, ve aynı senenin 15 kânunuevvelinde resmen küşad edilmiştir. 1935 senesinin son üç ayı zarfında, istihşâlât 36.000 tonu bulmuştur.

Amerika Birleşik Devletlerinde, mayî maddelerin idrojenasyonu üzerinde çalışan fabrikalar, sıklet itibariyle % 80 ve hacım itibariyle % 100 nisbetinde bir randımanla iş görmektedirler. "Standard Oil,, şirketi Bayway'de (New - Jersey) 5 milyon dolara malolan bir fabrika ile Bâton - Rouge'da (louisiane) diğer bir fabrika kurmuştur. Bu fabrikalardan her biri yevmî 2500 ilâ 5000 fıçı üzerinde çalışmakta, ve bu suretle en iyi kalitede benzinle birlikte yağlamaya mahsus yağlar elde etmektedir.

L. G. F., I. C. I., Standard Oil ve Royal Dutch müesseseleri arasında bir anlaşma yapılmış ve "Internation Hydro - Patents" ismiyle bir yeni şirket kurulmuştur.

Fransa bu hususlarda pek geri kalmış olmakla beraber hâlen harekete geçmeye çalışmaktadır; Lienin ve Bethune fabrikaları 1936 senesinde ce'am 30.000 ton benzin istihşâl edeceklerdi:

Billingham'daki I. C. I. müessesesinin kullandığı usûl [1].

İki safhada iş görülmektedir: 1) Mayî safhası, 2) Buhar safhası.

Mayî safha usûlü. — Şu üç şey yapılabilir: 1.) Seyyaliyet temin edici madde olarak ilâve olunan ağır yağ ile karıştırılmış bir kömür hamurunu tek safhada "Hydrojene" etmek; bu suretle benzin ve orta yağ elde edilmektedir; 2.) Seyyaliyet temin edici madde olarak devre ("cycle") den çıkan yağı kullanmak; bu suretle yalnız kömür benzin ve orta yağa tahavvül etmektedir; 3.) Kömürü, bir ağır yağ, orta yağ ve benzin halitası haline kalbetmek: ağır yağ, ya mazot gibi kullanılır, yahud daha hafif yağlar elde edilmek üzere "Hydrogener" edilir. 100 kısım kömürle iş görmek suretiyle, 2 ve 3 numarolu usullerle mukayeseye müsaid olan şu neticeler alınır;

Usûl	Benzin	Orta yağ	Ağır yağ	Gaz	Ayrılmab- lul maddeler	Likör	Marsedi-en idrojen
2	31,3	37,3	5	26,6	3	9,6	9,8
3	14	32,2	32,2	15,3	3	9,8	6,6

Şimdi, bu üçüncü usûlü kısaca tarif edeceğiz.

[1] J. of the Soc. of Chem. Ind., 13.4.34 Billingham Hydrogenation Plant of I. C. I. Ltd, The petroleüm Times, 19.10.35 Hydrogenation of Coal. The iron and Coal Trades Revue 29.11.35. The Institute of Fuel, birincikânun 35

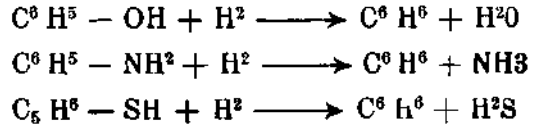
Reaksiyon, 450° hararete ve 250 atmosfer tazyiki altında vaki olmaktadır. Müsavi ağırlıkta kömür ve yağ yekdiğerine karıştırdıktan sonra elde edilen halitaya idrojen ilâve olunur; bu heyeti umumiye yüksek tazyiki bir "injecteur,, vasıtası ile bir "échangeur" dahiline ve oradan da gazla teshin edilir, üstüvane şeklinde şakulî "convertisseur" ler içine sevk edilir. Kullanılan hararet ve tazyikte idrojen mezkûr halita içinde mahlûldür. Muamele gören kömür ağırlığının % 0,03 ü nisbetinde olan katalizör, bir alüminyum "gel,, i üzerine tesbit edilmiş. Kalay oksalatından ibarettir, ince toz halinde idhâl edilen bu katalizör, idrojen tarafından husule getirilen hareket sayesinde kitle içinde dağınık vaziyette kalır.

Elde edilen gazlarla ham yağ tefrik edildikten sonra, ham yağ taktir edilir. Yeniden idrojenasyona tâbi tutulan ağır yağlar, benzin ile orta yağlar verir; bu orta yağlar ilk reaksiyonda elde edilen yağlarla karıştırıldıktan sonra buhar safhasında "hydrogener,, edilir. Değişmiyen kömür (takriben % 5) ile külleri ihtiva eden küçük bir kısım yağ, yağın ihya edilmesi zımında muameleye tâbi tutulur; kalan kok "brûleur"-ler içinde mahrukat olarak kullanılır.

Tekasüf etmemiş *gazlar* içinde, idrojen ihya edilir; bilhassa idrokarbürlerden müteşekkil olan artık gaz idrojen imâl eden fabrikada kullanılır. Nihayet, amelîyelerin devamı esnasında alçak hararete katranlar ve kreozot yağları toplanır; bunlar da yukarda ismi geçen halitanın yapılması için kömürle karıştırılır.

Buhar safhası usûlü. — Mayı safhada kömürün idrojen ve katalizörle teması pek kısa olduğundan pek az benzin elde edilmektedir. Buhar safhasında, bilhassa aromatik ve naftenik olan ve az miktarda katranlar, hamızlar, esaslar ve sülfüre terkibler ihtiva eden orta yağlar muameleye tâbi tutulmaktadır. Kükürde mukavemet ve

safiyeti ihlâl edici maddelerin defedilmesi şu reaksiyonlarla vaki olmaktadır:



Buhar safhası usulü, elde edilecek benzinin randıman ve kalitesini tayin eder; bu usûlde elde edilmesi istenilen maddeye göre reaksiyon "mütehavvil" leri tanzim edilir. Ahiren, reaksiyon herhangi bir hararete vuıku bulmasına imkân bahşeden katalizörler keşfedilmiş, ve bu suretle katalizörlerin zarar verici unsurlara mukavemeti meselesi tam bir muvaffakiyetle halledilmiştir. Orta yağ, tazyik altında idrojenle karıştırılmakta, ve hasıl olan halita 500° hararete ısıtıldıktan sonra katalizör üzerinden geçmektedir. Reaksiyondan hasıl olan madde teksif edilmekte ve sonra kısımlara ayrılmaktadır; benzin alınır ve zaid orta yağ, devrenin bidayetindeki vaziyette kullanılır.

Billingham'da, % 32 tayar maddeler ile % 85,4 karbon ve % 5,8 idrojen ihtiva eden bir kömür muameleye tâbi tutulmaktadır. Bu kömür evvelâ, % 2,5 dan aşağı nisbette kül ihtiva etmesi için tasfiye edilmektedir. Külsüz kuru kömür için sıklet itibariyle randıman evvelce hesap edilmiş olan % 60 rakamından büyük ise de bir müsbet netice hakkında şimdîye kadar malûmat verilmemiştir. Zarurî randıman % 40 olup, idrojen mütevassıt su gazı safhasında geçmek suretile kömürden istihsâl edildiğinden, bu nisbet tatmin edici mahiyettir. Şu halde bir ton benzin için sarfedilen bütün kömürün miktarı 5 tondan ibarettir; bu kömür sarfiyatı, idrojen imalinde hasıl olan talî maddelerin (gazlar, benzollar, katranlar) satılması suretiyle kısmen taviz edilmektedir. Ham benzinin tasfiyesi güç olmayıp mutad cihazlarda yapılır. Elde edilen benzin, iyi kaliteli-ve çok tayıdır. Bu ben-

zinin "octane,, indeksi takriben 70 dir (1). Bu indeks, "tetraethyle,, kurşun ilâvesi ile 78 e çıkarılabilir (2).

İdroyen imali atölyesinin harurî randımanı % 51 dir. Diesel yağları ile yağlayıcı maddelerin istihsâli" henüz tetkik edilmiştir.

İ. G. F. Usulleri.

Kömürün idrojenasyonu içi olan prensip, Billingham'da tatbik edilen prensipin aynıdır. Ağır yağların idrojenasyonu keza iki safhada vaki olmaktadır: Evvelâ ağır ve orta moleküllerin ayrılması, sonra elde edilen maddelerin idrojenasyonla benzine tahvili. Basit "cracking" ile benzin randımanı % 55 olduğu halde burada % 95 dir.

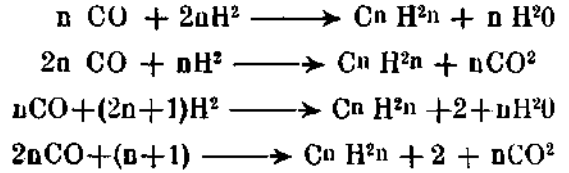
Linyit ile linyit katranlarından müsaid neticeler aldıktan sonra I. G. F. müessesesi 1934 eylülünden kânunuevveline kadar Ruhr havzasına aid alevli kömürler üzerinde tecrübeler yapmıştır. Maliyet fiatı linyitinki gibidir; istihsâl edilen benzinin "octane" endisi 66 - 68 olup % 10 alkol ilâvesi suretiyle 73-76 ya çıkmaktadır. Elde edilen yağlar, linyitten istihsâl olunan yağların aksine olarak, idrojen itibariyle fakirdirler. Bazı katalizörler, makinelerin yağlanmasına yarayan yağlar elde edilmesine imkân bahşetmektedirler.

[1] « Octane » indeksinin tayini: «teptane» (infilâk edici madde) ile « isoctane » (az infilâk edici madde) den mürekkep böyle bir halita vücuda getirilirki, terkibi mevzuubaltis olan benzinin muayyen bir motor dahilinde hasıl edeceği infilâkın aynı husule getirsin. Bu halitadaki « isooctane » ın % nisbeti, «octave» indeksini temsil eder; bu indeks nekadar yüksek olursa karbüran da o kadar az infilâk edici olur. Otomobil benzinlerinin indeksi takriben 50, tayyare benzinlerinin 95 dir.

[2] Tazyik altında katalitik idrojenasyon usulü ile benzin imaline müteallk iktisadî mülahazalar. K. Gordon, Genie Civil, 2.5.36.

Fischer ve Tropsch usûlü.

Bu usûl daha şimdiden Bergieus usûlüne rakip vaziyetindedir; Bergieus usûlü 450° hararet ve 250 atmosferlik bir tazyik icab ettirdiği halde, Fischer ve Tropsch usûlü için normal hava tazyiki ve azamî 270° hararet kifayet etmektedir. Reaksiyonlar şunlardır:



Binaenaleyh daima yağlı seriye aid karbürler teşekkül etmektedir.

Kullanılan katalizörler CoO^2 CrO^2 ve "fer divise" dir (1). 1935 senesinde, Fischer ve " Ruhrchemie,, şirketi "thorium,, ile " in - fusoire" toprağı üzerinde teressüb ettirilmiş metalleri tetkik etmişlerdir. Fischer katalizörü üç ay kullanılabilir ve muameleye tâbi tutulan m^3 başına 2 miligramdan az kükürt ihtiva ettiği takdirde yeniden ihya edilebilir.

Ağırlık bakımından randıman şöyledir: % 62 benzin, % 4 'gas oil", % 23 yağlar ve % 11 parafinler, % 60 idrojen ve % 30 Co ihtiva eden bir gaz için randıman nazarî olarak m^3 başına 180 gram benzindir; filî randıman şimdiye kadar m^3 başına 100 gram dan ibaret kalmıştır. Elde edilen benzinin "octane,, indeksi, Bergieus benzininkinden aşağı olmak üzere 47 ile 62 arasındadır. Kükürt önceden çıkarılmış olduğundan tasfiye lüzumsuzdur.

Ruhr'da yapılan tecrübeler neticesinde, Almanya Fischer ve Tropsch usulleri ile 1936 senesinde 60.000 T. benzin imâlini temmül etmiştir; bu usûl Fransa'da dahi yakın bir zamanda tatbik edilmelidir.

[1] Fransa, İngiltere ve Almanya'da sentetik karbürlerin sömi karbonizasyonu ile imalinin geçirdiği safhalar. Ch. Berthelot, Genie Civil, 13 ve 20.4.35.

Maliyet fiati.

Sentetik benzinin mecmu maliyeti fiati, Bergieus ve Fischer usullerinde hissedilir derecede birdir; bu fiat litre başına 20 "pfennig,, dir. Fakat Bergieus usulünde senevî beher ton istihsal için yatırılan sermaye 2500 ilâ 3000 franga balığ olduğu halde Fischer usulünde 1500 franktan ibaret bulunmaktadır; filhakika Fischer usulünde lâzım olan cihazlar, su gazı istihsaline, hidrojenin ayrılmasına ve "gaz oil" in "cracking,, edilmesine yarayan mutad cihazlardan ibarettir. Hamburg'da tabîi benzin maliyet fiatının litre basma 5 pfennig olduğunu da ayrıca kaydedelim. Fransada bugünkü maliyet fiati litre başına 1,20 frank

olup tabîi benzinin ki de rüsum hariç olmak üzere 0,21 franktır.

Bundan anlaşılır ki, fevkalâde alçak bir maliyet fiatına malik mühim bir hidrojen menbaı keşfedilmedikçe sentetik benzin sanayiinin hükümetin himaye ve yardımı olmaksızın yaşayamaz. Maamafih, harb vs. gibi vaziyetlerde karbüran ihtiyacını dahilinden temin etmek isteyen bir memleket için sentetik benzin sanayi çok kıymetli olabilir.

Bugünkü tecrübeler, pek masraflı olan tertibatın basitleştirilmesi gayesi ile daha aşağı hararetlerde iş gören katalizörlerin bulunmasına matuftur; yakın bir âtide yeni ve müheyyiç keşifler karşısında bulunacağımıza şüphe yoktur.