

**T.C.
MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI**

KİMYA TEKNOLOJİSİ

PROPİLEN TÜREVLERİ VE PROSESLERİ

Ankara, 2013

- Bu modül, mesleki ve teknik eğitim okul/kurumlarında uygulanan Çerçeve Öğretim Programlarında yer alan yeterlikleri kazandırmaya yönelik olarak öğrencilere rehberlik etmek amacıyla hazırlanmış bireysel öğrenme materyalidir.
- Millî Eğitim Bakanlığınca ücretsiz olarak verilmiştir.
- **PARA İLE SATILMAZ.**

İÇİNDEKİLER

AÇIKLAMALAR	iii
GİRİŞ	1
ÖĞRENME FAALİYETİ-1	3
1. PROPİLEN	3
1.1. Üretim Yöntemleri	3
1.1.1. Fluid Katalitik Kıraking Prosesinden Propilen Fraksiyonlama	3
1.1.2. Metanol – Propilen Prosesi	4
1.1.3. Metatesis Prosesi	5
1.1.4. Propanın Dehidrojenasyonundan Propilen Eldesi	6
1.2. Özellikleri	7
1.3. Kullanıldığı Yerler	8
UYGULAMA FAALİYETİ	9
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	12
ÖĞRENME FAALİYETİ-2	13
2. POLİPROPİLEN	13
2.1. Genel Bilgi	13
2.2. Sınıflandırılması	15
2.3. Üretim Yöntemleri	15
2.3.1. Gaz Faz Polipropilen Üretimi	15
2.3.2. Bulk Faz Polipropilen Üretim Prosesi	17
2.4. Polipropilenin Özellikleri	18
2.5. Kullanıldığı Yerler	18
2.5.1. Homo Polimerin Kullanım Alanları	19
2.5.2. Kopolimerin Kullanım Alanları	19
UYGULAMA FAALİYETİ	20
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	24
ÖĞRENME FAALİYETİ-3	25
3. AKRİLONİTRİL	25
3.1. Üretim Yöntemleri	25
3.1.1. Propilen ve Amonyakın Hava Oksijeni ile Oksidasyonu	25
3.1.2. Asetilen ve Hidrojen Siyanürün Reaksiyonu	26
3.1.3. Propilen ve Azot Monoksidin Katalizörlü Reaksiyonu	26
3.2. Akrilonitrilin Özellikleri	27
3.3. Akrilonitrilin Kullanıldığı Yerler	27
3.3.1. Akrilik ve Modakrilik Elyaf	27
3.3.2. Nitril Kauçuğu (NBR)	28
3.3.3. Hezametilendiamin	29
UYGULAMA FAALİYETİ	30
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	34
ÖĞRENME FAALİYETİ -4	35
4. PROPİLEN OKSİT	35
4.1. Propilen Oksidin Kullanıldığı Yerler	39
4.2. Propilen Karbonat	39
4.3. Alil Alkol	40
4.3.1. Gliserin	40
4.4. Poliüretanlar	41

4.5. Propilen Glikol (1,2-Propilen Glikol)	42
4.5.1. Poliester Reçine	43
UYGULAMA FAALİYETİ	44
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	47
MODÜL DEĞERLENDİRME	48
CEVAP ANAHTARLARI	49
KAYNAKÇA	51

AÇIKLAMALAR

ALAN	Kimya Teknolojisi
DAL/MESLEK	Petrol - Petrokimya
MODÜLÜN ADI	Propilen Türevleri ve Prosesleri
MODÜLÜN TANIMI	Propilen ve propilenden elde edilen ürünlerin üretim yöntemleri, özellikleri ve kullanım alanları ile ilgili bilgilerin kazandırıldığı bir öğrenme materyalidir.
SÜRE	40/16
ÖN KOŞUL	Petrol Teknolojileri Kontrol ve Organik Kimya modüllerini almış olmak
YETERLİK	Propilen ve türevlerinin üretimini incelemek
MODÜLÜN AMACI	Genel Amaç Bu modül ile gerekli ortam sağlandığında standartlara uygun olarak propilen ünitesinde üretim yapabileceksiniz. Amaçlar <ol style="list-style-type: none">1. Propilen proseslerindeki bağlantıları yapabileceksiniz.2. Polipropilen proseslerinin bağlantı ve çalışmasını yapabileceksiniz.3. Polipropilen prosesinde akrilonitril üretim reaktörünü devreye alabileceksiniz.4. Peroksidasyon prosesini devreye alabileceksiniz.
EĞİTİM ÖĞRETİM ORTAMLARI VE DONANIMLARI	Ortam: Sınıf, atölye, laboratuvar, işletme, kütüphane, bilgi teknolojileri ortamı Donanım: Okul, sınıf veya bölüm kitaplığı, VCD, DVD, projeksiyon, bilgisayar ve donanımları, uygun program, yazıcı
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	Modül içinde yer alan her öğrenme faaliyetinden sonra verilen ölçme araçları ile kendinizi değerlendireceksiniz. Öğretmen, modül sonunda ölçme aracı (çoktan seçmeli test, doğru-yanlış testi, boşluk doldurma, eşleştirme vb.) kullanarak modül uygulamaları ile kazandığınız bilgi ve becerileri ölçerek sizi değerlendirecektir.

GİRİŞ

Sevgili Öğrenci,

Petrokimya sanayinin temel bir sanayi kesimi olarak gelişmeye başladığı 1950'li yıllardan bu yana propilen ve etilenden sonra ikinci ana girdi özelliğini korumaktadır. Propilen başta polipropilen birçok ürünün ham maddesini oluşturmaktadır.

İyi bir petrokimyacı aynı zamanda iyi bir polimercidir. Bilimsel anlamda polimer kimyası, günümüzün üzerinde en çok çalışılan konuları arasındadır. Bu yüzden ki sürekli yeni polimerler sentezlenmekte ve gündemdeki üretim yöntemleri geliştirilmektedir. Olaya bu açıdan bakıldığında petrokimyacıların kendi dalları yanında polimerler konusunda da sürekli literatürü takip etmeleri gerekir.

Bu modülde propilen orjinli birçok petrokimyasal ürünün üretim yöntemleri, özellikleri ve kullanıldıkları yerler hakkında bilgi sahibi olacaksınız.

ÖĞRENME FAALİYETİ-1

AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında petrokimya prosesinde propilen proseslerindeki bağlantıları yapabileceksiniz.

ARAŞTIRMA

- Propilenin elde edilış tepkimesindeki maddelerin kimyasal özelliklerini araştırınız.

1. PROPİLEN

Propilen, polimer endüstrisinde etilenden sonra en çok kullanılan maddedir. Propilen, çok sayıda polimerin üretiminde monomer olarak kullanılır. Doğal olarak birçok kimyasal maddenin temel girdisini oluşturur.



Resim 1.1:Propilen ve propilen kauçuklar

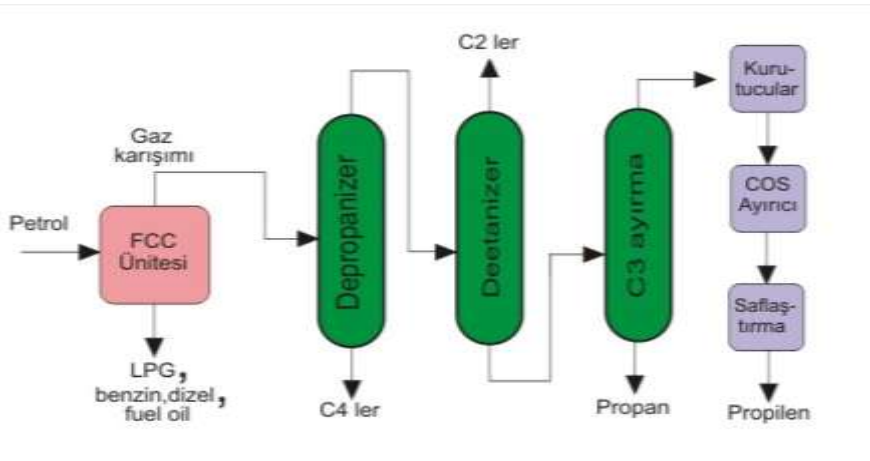
1.1. Üretim Yöntemleri

Propilenin belli başlı dört üretim yöntemi vardır.

1.1.1. Fluid Katalitik Kraming Prosesinden Propilen Fraksiyonlama

Petrolün rafinasyonunda benzin üretim amaçlı fluid katalitik kraming (FCC) ünitesinde elde edilen ürünlerin ağırlıkla %4–7 oranındaki bileşenini propilen oluşturur. Bu yöntem karışımda bulunan propilenin propilen kazanma ünitesine gönderilerek saf olarak eldesini içerir.

Bu proseste üç adet ayırma kolonu, kurutucular ve safsızlığın giderildiği üniteler vardır. Proseste ilk olarak FCC ünitesinden alınan gaz karışımı depropanizör kolonuna gönderilir. Burada karışımda bulunan C4 ve daha büyük hidrokarbonlar ayrılarak kolonun altından alınırken C3 ve daha düşük karbonlu hidrokarbonları içeren karışım deetanizör kolonuna gönderilir. Deetanizör kolonunda C2'ler karışımdan ayrılıp kulenin üstünden ilgili ünitelere gönderilirken C3'ler kulenin altından alınıp üçüncü bir ayırma kolonunda karışımdaki propan ayrılarak kulenin altından alınır. Propilen ise kulenin üst kısmından kurutucu ünitelere gönderilip kurutulur. Kurutulmuş propen, COS ünitesine alınır. Bu ünite ise karışımda bulunan karbon, oksijen ve kükürt bileşiklerinin giderildiği ünite dir. Buradan son saflaştırma işlemine geçirilir ve uygun saflıkta propilen elde edilir.

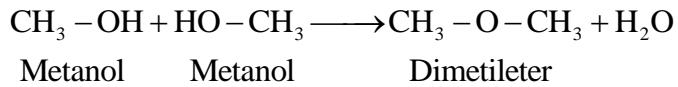


Şekil 1.1: Fluid katalitik kreaking (FCC) gazlarından propilen fraksiyonlama prosesi

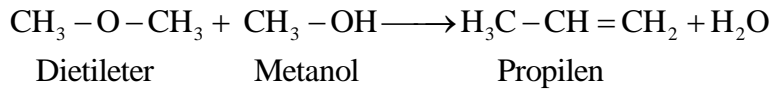
1.1.2. Metanol – Propilen Prosesi

Prosesin esası sabit yataklı reaktörlerde zeolit esaslı katalizörler yardımıyla metanolden propilen eldesidir. Bu prosesin en önemli özelliği kok, propan ve diğer yan ürünlerin oluşumunun çok düşük olmasıdır.

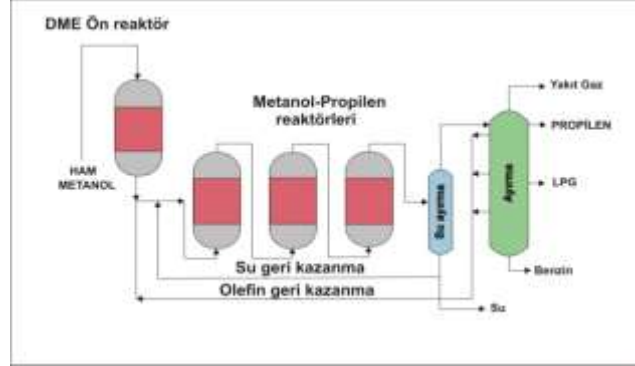
Üretim prosesinde metanol ilk önce DME (dimetil eter) reaktörüne verilir. Buradaki tepkime sonucu DME ve su oluşur.



Bu reaktörde metanolün tamamı, DME ve suya dönüştürülmeyip belli bir kinetik dengeye gelince bu üçlü karışım birinci MTP (metanol-propanol) reaktörüne gönderilir. Burada katalizör eşliğinde metanolün dietil eterle tepkimeye girerek %99 gibi büyük bir kısmı propilene dönüşür.



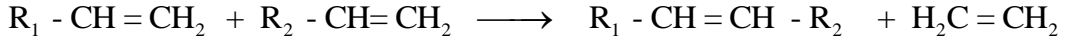
Bundan sonra tepkime diğer iki reaktörde de devam ettirilerek metanolün tamamı tepkimeye sokulmaya çalışılır. Üçüncü reaktörden alınan reaktör akımının suyu ayrıldıktan sonra ayırma prosesine gönderilerek burada içerdiği su, karbondioksit ve DME uzaklaştırılırken çeşitli olefinlerin bulunduğu karışım geri kazanılarak birinci MTP reaktörüne gönderilirken propilen saf olarak elde edilir. Bu proseste yan ürün olarak LPC ve benzin de elde edilmektedir.



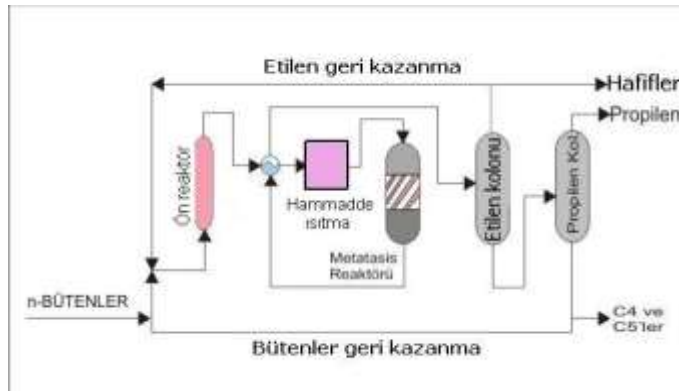
Şekil 1.2: Metanolden propilen üretim prosesi

1.1.3. Metatesis Prosesi

Organik kimyada önemli reaksiyonlardan biri de olefin metatesis reaksiyonlarıdır. Metatesis reaksiyonlarıyla bir olefinin yarısı, başka bir olefinin yarısıyla yer değiştirme tepkimesi verir.

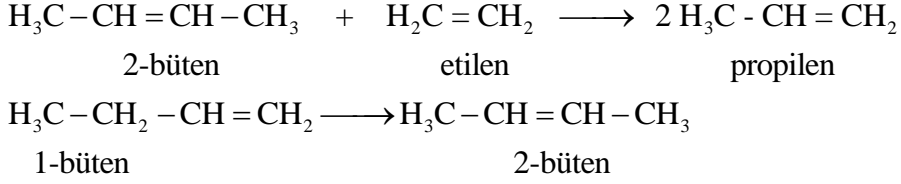


Propilen üretim amaçlı metatesis prosesinde etilen ve n-bütenler tepkimeye sokularak propilen elde edilir. İlk işlem, prosese verilen n-bütenlerle etilen içindeki safsızlıkları gidermek amacıyla bunların karışımının bir ön yataktan geçirilmesidir. Daha sonra karışım ısıtılarak sabit yataklı metatesis reaktörüne gönderilir.



Şekil 1.3: Metatesis prosesiyle propilen üretimi

Reaktörde sabit yataklı katalizör eşliğinde 2-bütenden propilen elde edilirken 1- büten, izomeri olan 2- bütene dönüşür.

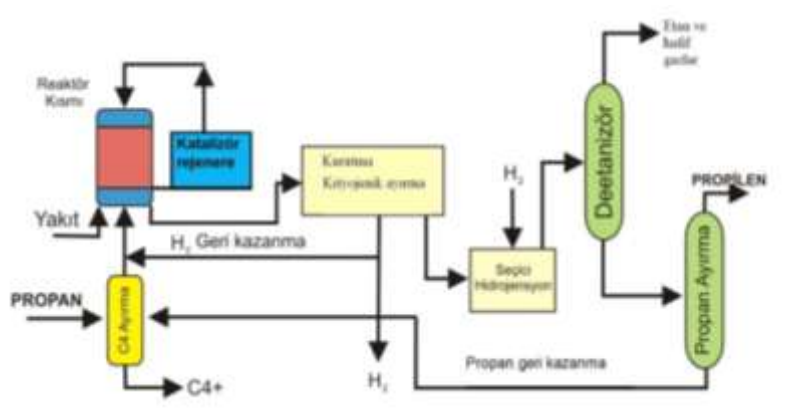
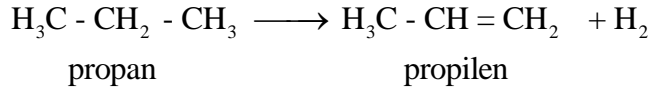


Bu arada katalizör yüzeyinde biriken kokların giderilmesi için sabit yatak üzerinden havayla seyreltilmiş azot gazı geçirilerek katalizör rejenere edilir. Reaktörden çıkan akım reaktör besleme kısmında soğutulur, reaktanlar da bir miktar ısıtılmış olur. Soğutma işleminden sonra karışım etilen kolonuna gönderilip burada karışımda bulunan etilen ayrılarak reaktöre geri gönderilir. Etilen kolonunda etilenden ayrılmış ve beraberinde C4 ve C5 hidrokarbonlarını içeren karışım propilen kolonuna alınır. Burada propilen saf olarak elde edilirken bütenerler reaktöre geri gönderilir. Diğer C4 ve C5 türevleri değerlendirilecekleri ünitelere veya uygun tanklara gönderilerek depolanır.

1.1.4. Propanın Dehidrojenasyonundan Propilen Eldesi

1990'lı yıllardan sonra artan propilen ihtiyacını karşılamak için başvurulmuş bir yöntemdir. Prosesin esasını propanın katalitik dehidrojenasyonu ile propilen eldesi oluşturur.

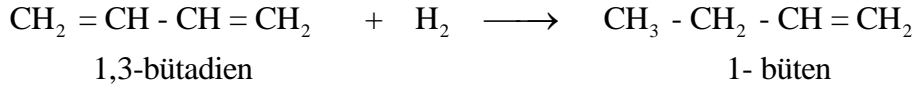
Propan proseste ilk önce içinde sabit yataklı katalizör (platin veya alumina) bulunan dehidrojenasyon reaktörüne verilir. Burada propan dehidrojenasyona uğrayarak propileni oluşturur.



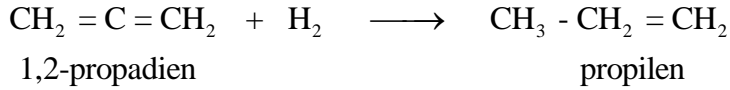
Şekil 1.4. Propanın dehidrojenasyonu ile propilen eldesi prosesi

Bu arada sabit yataklı katalizör sürekli rejenere edilerek aktivitesi korunur. Reaksiyon optimum koşullarda tamamlandıktan sonra reaktörde bulunan gaz karışımı sıkıştırılarak içerisindeki hidrojenden ayrılmak üzere kriyojenik ayırma ünitesine gönderilir. Burada hidrojen ayrılarak bir kısmı reaktöre geri gönderilirken bir kısmı ise kullanılmakta olduğu ünitelere veya tanklamaya gönderilir. İçerisinde propilen, tepkimeye girmemiş propan ve bazı yan ürünleri içeren karışım, seçici hidrojenasyon ünitesine basılır. Bu ünite de alkinler ve dienler, monoolefinlere dönüştürülür.

Adından da anlaşılacağı üzere buradaki hidrojenasyon tepkimesi seçicidir yani tepkime mono olefin basamağında kalır. Örneğin 1,3-bütadien için böyle bir reaksiyon aşağıdaki gibidir.



1,2-propadien için bu türden bir reaksiyon direkt olarak propileni verir.



Burada seçici olmayan bir reaksiyon için 1,3-bütadienin bütana, 1,2-propadienin propana kadar hidrojenlenebileceği kolayca görülebilmektedir.

Seçici hidrojenasyon ünitesinde alınan reaktör akımı deetanizör ünitesine gönderilir, etan ve daha küçük karbonlu gazlar ayrılarak kulenin üstünden alınır, propilen ve propan karışımı C3 ayırma kolonuna gönderilir. Propilen propandan ayrılarak saf olarak elde edilirken propan geri kazanılarak reaktöre gönderilir.

1.2. Özellikleri

Propilen, etilen gibi oda sıcaklığında renksiz bir gazdır. LPG ve propan gibi yanıcıdır. Aslında propilen yakıt olarak LPG yerine geçebilir. Ancak LPG'den pahalı olduğu için tercih edilmez. Kimya endüstrisinde etilenin tam tersi daha yaygın ve ihtiyaçtan daha fazla propilen üretilmesine rağmen pahalı bir prostestir.

Propilen elde yöntemi LPG ile aynıdır. Üretilen propilenin %50'si polipropilen (PP) ve polietilen üretiminde kullanılır. Geriye kalanı propilen oksit, izopropil alkol, kümen, oxo alkol, akrilik asit ve akrilonitril üretiminde kullanılır.

Gazolin üretiminde eskiden beri propilen kullanılır. En popüler yöntem alkalize etmektir. Bu yöntemde sülfürik asit veya hidroflorik asitli ortamda izobütan ile propilenin reaksiyonu sonucu yüksek oktanlı (96 oktan) hidrokarbon üretilir.

Giyim ve otomotiv endüstrisinde, halı, ip, halat, oyuncak, çeşitli aletler, boya sanayinde, epoksi yapıştırıcılar üretiminde kullanılır.

Etilene göre daha az basınç gerektirdiğinden kriyojenik depolama nadiren kullanılır. Çelik küre veya silindir kurşun tanklarda sıvı hâlde saklanır ancak pahalıdır. Büyük oranda boru hatlarıyla, tankerlerle 200 psi basınçta sıvı hâlde taşınır.

1.3. Kullanıldığı Yerler

Propilenin birçok kimyasal kullanım alanı olmasına rağmen PP, propilen tüketimini yönlendirmektedir. Başka deyişle propilen talebinin % 62'si PP üretiminde kullanılmaktadır.

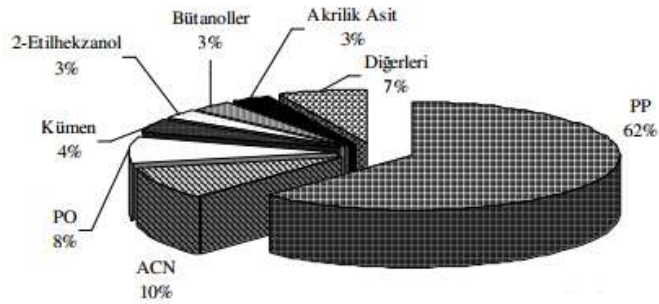
ACN, propilenin en büyük ikinci kullanım alanı olup toplam propilen arzının yaklaşık %10'unu tüketecektir.

FCC propilenin propilen türevleri üretimine tahsis edilmesine yönelik olarak rafineriler ile kimyasal üreticileri arasında birlikler oluşmaya devam etmektedir.

Avrupa'da sadece birkaç rafineri, propilenini alkilat benzin üretiminde kullanmaktadır. Birçok rafineri ise propileni polimer benzin üretiminde kullanmaktadır. Bir görüşe göre Ocak 2005'te yürürlüğe giren Auto Oil II'nin düşük olefin limitleri getirmesi ile propilenin bu kullanımı giderek azalacak, böylece rafinerilerden daha fazla propilen petrokimya sektöründe kullanılmaya başlanacaktır.

Ancak kimi görüşlere göre de benzin içerisinde MTBE ve aromatikler gibi bileşenlerin azaltılmasını veya uzaklaştırılmasını öngören düzenlemeler çıktıkça rafinerilerin propileni rafineri içerisinde kullanma alternatifleri (alkilat, dimersol, poligaz gibi) daha çok ağırlık kazanacaktır. Dolayısıyla rafineriler gelecekte getirilecek düzenlemelerin belirsizliği nedeniyle kendilerini propilen satışlarıyla bağlamaktan kaçınacaklardır.







Dünya propilen kapasite, üretim, tüketim bilgileri ile bölgelere göre dünya propilen tüketimi ve propilen ticareti bilgileri tahminlerle birlikte aşağıdaki tablolarda verilmektedir:






Şema 1.1:Dünya propilen talebi

UYGULAMA FAALİYETİ

Propilen proseslerindeki bağlantıları yapınız.
Gerekli malzemeler: Bilgisayar, yazıcı

İşlem Basamakları	Öneriler
<p>➤ Bilgisayarı hazırlayınız.</p> 	<p>➤ Laboratuvar önlüğünüzü giyerek çalışma masanızı düzenleyiniz.</p> <p>➤ Bilgisayarın fişini prize dikkatlice takınız.</p>
<p>➤ Uygun programı seçiniz.</p> 	<p>➤ Çizimde ve şekilde yardımcı olacak program seçiniz.</p>
<p>➤ Çizim sayfasını yatay konumuma getiriniz.</p> <p>➤ FCC Propilen fraksiyonlama rektörünü çizerek içine adını yazınız.</p> 	<p>➤ Sayfanın sol orta noktasından çizime başlayınız.</p> <p>➤ FCC ünitesi akım giriş çıkışlarını gösteriniz.</p> <p>➤ Bağlantıların akış yönlerini oklarla gösteriniz.</p>
<p>➤ Depropanizer kolonunu şekildeki gibi çiziniz.</p> 	<p>➤ Çizdiğiniz depropanizer kolonunu kopyala-yapıştır yaparak deetanizer ve C₃ ayırma kolonlarını oluşturunuz.</p> <p>➤ Daha sonra kolonların içine adlarını yazınız.</p>
<p>➤ Akım giriş ve çıkış hatlarını çiziniz.</p> 	<p>➤ Giriş, çıkışların yönlerini okla gösteriniz.</p> 

<p>➤ COS ayırıcı üniteyi çiziniz ve bunu kopyala-yapıştır yaparak kurutma ve saflaştırma ünitelerini oluşturunuz.</p> 	<p>➤ Bağlantıları şekildeki gibi yapınız. ➤ Giriş çıkışların yönlerini okla gösteriniz.</p>
<p>➤ Proses ünitelerinin adlarını yazınız.</p>	<p>➤ Çizdiğiniz prosesi baştan sona kontrol ediniz. Eksiksiz olduğundan emin olunuz.</p> 
<p>➤ Akış şemasını yazıcıda yazdırınız.</p> 	<p>➤ Hangi ürünün proses akım şeması olduğunu yazınız. ➤ Mümkünse renkli olarak çıktı alınız.</p>
<p>➤ Rapor olarak teslim ediniz.</p>	<p>➤ Aldığınız notlardan faydalanarak raporunuzu yazarak öğretmeninize teslim ediniz.</p>

KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız becerileri **Evet**, kazanamadığınız becerileri **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri	Evet	Hayır
1. İş önlüğünüzü giyip bilgisayarınızı hazırladınız mı?		
2. Bilgisayarınızı açtınız mı?		
3. Uygun programı seçtiniz mi?		
4. FCC propilen fraksiyonlama rektörünü çizerek içine adını yaptınız mı?		
5. Depropanizer kolonunu şekildeki gibi çizdiniz mi?		
6. Akım giriş ve çıkış hatlarını çizdiniz mi?		
7. COS ayırıcı üniteyi çizip kurutma ve saflaştırma ünitelerini oluşturduğunuz mu?		
8. Proses ünitelerinin adlarını yazdınız mı?		
9. Akış şemasını yazıcıda yazdırdınız mı?		
10. Akış şemasını rapor olarak teslim ettiniz mi?		

DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “**Hayır**” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “**Evet**” ise “Ölçme ve Değerlendirme”ye geçiniz.

ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Propanın dehidrojenasyonu prosesinde, seçici hidrojenasyon reaktöründe aşağıdakilerden hangisi elde edilebilir?
A) Propilen
B) 2,4-bütadien
C) 1- büten
D) Bütan
2. Propilenin çevremizde rastlanan en önemli ürünü aşağıdakilerden hangisidir?
A) Polipropilen
B) Akrilonitril
C) Propilen oksit
D) Propilen
3. Aşağıdaki propilen eldelerinden hangisinde propilen sentezi söz konusu değildir?
A) Metanol-propilen prosesi
B) Fluid katalitik kraking prosesi
C) Metatesis prosesi
D) Propanın dehidrojenasyon prosesi
4. Metanol-propilen prosesinde üç adet reaktör kullanılmakla aşağıdakilerden hangisi amaçlanır?
A) Yan ürünlerin oluşmasını azaltmak
B) Propanolün %100'e yakın tepkimesini sağlamak
C) Yan ürün olarak elde edilen benzin miktarını artırmak
D) Katalizör israfını azaltmak

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

5. polimer endüstrisinde etilenden sonra en çok kullanılan maddedir.
6. Petrolün rafinasyonunda benzin üretim amaçlı fluid katalitik Kraking (FCC) ünitesinde elde edilen ürünlerin ağırlıkla oranındaki bileşenini propilen oluşturur.

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki öğrenme faaliyetine geçiniz.

ÖĞRENME FAALİYETİ-2

AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında polipropilen proseslerinin bağlantı ve çalışmasını yapabileceksiniz.

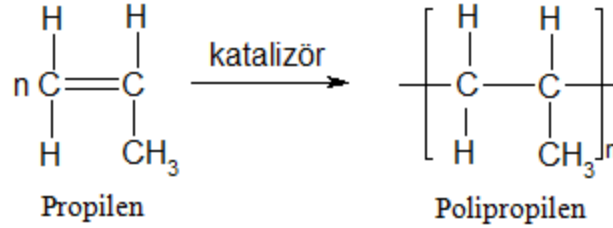
ARAŞTIRMA

- Polipropilenin elde ediliş tepkimesini araştırınız?
- Polipropilenin kullanım alanlarını araştırınız?

2. POLİPROPİLEN

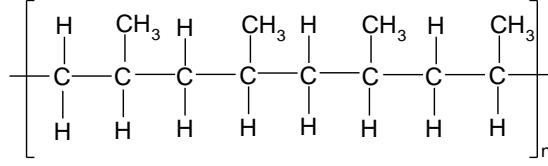
2.1. Genel Bilgi

Polipropilen, ziegler–natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_3$, DEAC (dietilalüminyumklorür) ya da bazı metalosen katalizörlerinin varlığında propilen monomerinin polimerleşmesinden elde edilir ve genel polimerleşme tepkimesi aşağıdaki gibidir.



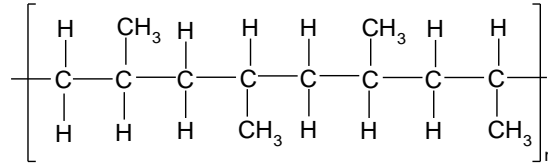
Polimerleşme tepkimesi, etilen molekülü üzerindeki çift bağlardan π bağı açılarak buraya yeni bir monomerin (etilen molekülünün) bağlanmasıyla devam eder ve polimerleşme tepkimesi, büyümekte olan polimer molekülünün aktif ucuna bir hidrojen radikalinin bağlanmasıyla son bulur. Buradan da kolayca anlaşılacağı üzere reaksiyon ortamında hidrojen oranı ne kadar fazla ise polimerin zincir uzunluğu o denli kısa olur. Hidrojen oranı azaldıkça da oluşan polimerin molekül zinciri o denli uzun olur. Zincir uzadıkça MFR (erime akış oranı) değeri diğer bir deyişle polimerin viskozitesi azalır. polipropilen molekülünde tekrarlanan monomer sayısı yani polimerleşme derecesi 5000 ile 10000 arasındadır. Polimer molekülü boyunca metil grupları bulunduğundan bunların uzaydaki dizilişlerine göre değişik yapılar meydana gelir. Bu yapılar sırasıyla şöyledir:

- **İzotaktik polimer:** Tüm metil gruplarının polimer molekülü boyunca aynı tarafa sıralanmasıyla oluşmuş kristal yapıdaki polimerdir.



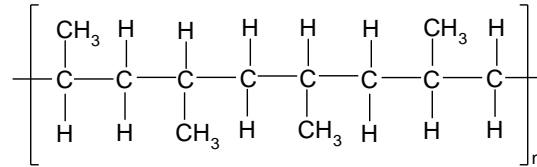
İzotaktik polipropilen

- **Sindiotaktik polimer:** Sindiyotaktik polimerde metil grupları polimer molekülünde bir üst–bir alt şeklinde sıralanmışlardır. Kristal yapıda bir polimer olup ksilende çözülebilmektedir.



Sindiotaktik polipropilen

- **Ataktik polimer:** Ataktik polimerde metil grupları polimer molekülü boyunca rastgele dizilmişlerdir. Amorf (belli bir kristal yapısı olmayan) yapıda bir polimer olup heptan ve hekzanda çözülebilir.



Ataktik polipropilen

Polimerleşme tepkimesi esnasında ziegler–natta katalizörünün aktivitesine bağlı olarak üç tür polimer aynı anda oluşabilmektedir. Oluşan bu ürünlerin oranı genelde %93 izotaktik polimer, %5,5 oranında sindiyotaktik polimer ve %1,5 civarında ataktik polimer şeklindedir. Ancak 1980’li yılların başında metalosen katalizörlerin gelişmesi sonucu, bu katalizörler kullanılarak saf sindiyotaktik polipropilen üretilebilmektedir. Sindiyotaktik polipropilen diğerlerini nazaran daha yumuşaktır ve berrak bir görünümü vardır. Film, tıbbi malzeme, yapııştırıcılar ve ekstruzyon ürünleri yapımında kullanılmaktadır.

2.2. Sınıflandırılması.

Polipropilen türleri üç ana grupta toplanır.

- **Homopolimer polipropilen:** Bu tür, sadece propilenin polimerleşmesiyle elde edilen polimerdir yani molekül zincirinde tekrarlayan ünite sadece propilendir. Molekül yapısı: P P P P P P P P P P şeklindedir.
- **Kopolimer propilen:** Propilenin polimerleşmesinden sonra elde edilecek polimer türüne göre %4-14 arası etilenin polimerleştirilmesinden elde edilir. Molekül yapısı: P P P P P P P P P E E E şeklindedir.
- **Random kopolimer:** Random kopolimerde ise etilen oranı % 4'ün altındadır. Propilen ve etilenin aynı anda polimerizasyonundan elde edilir. Molekül yapısı: P P P E E P P P E E P P P E E P P P E E şeklindedir.

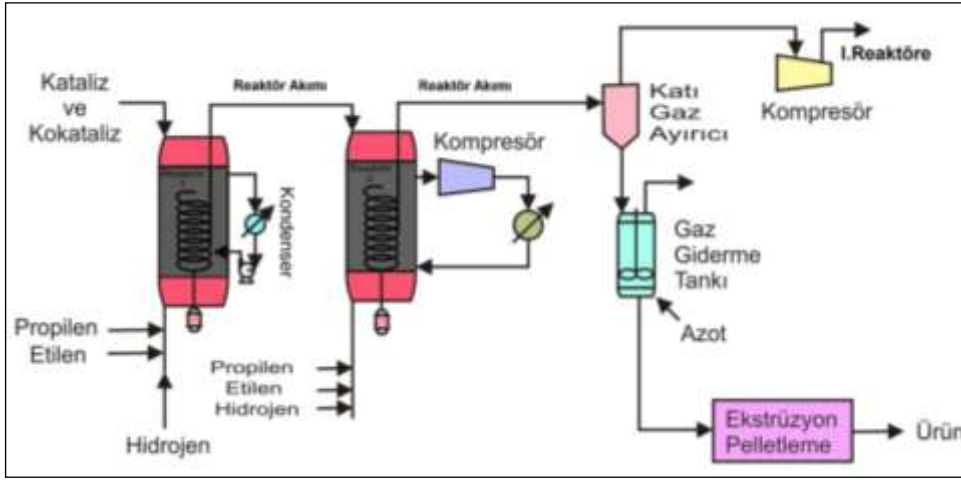
2.3. Üretim Yöntemleri

Polipropilen üç değişik yoldan üretilir. Aşağıda ayrıntılı anlatılacak olan bu üretim yöntemlerinden gaz ve bulk faz prosesleri slurry faz prosesinden daha sonra geliştirilmiş olup daha ekonomik üretim yapılabilen yöntemlerdir.

2.3.1. Gaz Faz Polipropilen Üretimi

Gaz faz polipropilen üretim prosesi Şekil 2.1'de verilmiştir. Yüksek aktiviteli katalizörlerin katalitik etkisiyle gaz fazdaki monomerlerin polimerizasyonu sonucu yarı kristal yapıda polipropilen elde edilir. Proses şu bölümlerden oluşur:

- **Monomer saflaştırma:** Monomerde bulunabilecek su, oksijen, oksijenli bileşikler ve kükürt bileşikleri katalizör zehirlenmesine sebep olabileceklerinden bu gibi bileşikler monomer saflaştırma ünitesinde optimum düzeyde saflaştırıldıktan sonra reaktöre verilir.
- **Katalizör yükleme:** Katalizörler I. reaktöre katalizör yükleme dramından verilir. Katalizör miktarı üretim kapasitesine ve üretim türüne göre ayarlanır.



Şekil 2.1: Gaz faz polipropilen üretim süreci

- **Polimerleşme reaktörü:** Reaktör kısmı sürekli karıştırılmalı ve akışkan yataklı iki reaktörden oluşmaktadır. Reaktörlerin bir ucundan monomer maddeler ve katalizör yüklenirken diğer ucundan toz hâlde polimer elde edilir. Reaktörler düşük basınçlı olup reaktör ortamında polipropilen tozlarının oluşumu sürekli olarak gerçekleşir.

Reaktör sonunda polimerleşmeye katılmamış propilen gazının bir kısmı kondensörde (yoğunlaştırıcı) sıvılaştırıldıktan sonra tekrar reaktöre püskürtülerek hem propilen geri kazanılmış olur hem de ekzotermik reaksiyon sonucu ısınan reaktör ortamının sıcaklığı sabit tutulur. Reaktörde polimerizasyon sonucu tüketilen propilenin yerine sürekli olarak yenisi eklenir. Propilen reaktöre alt taraftan verilerek oluşan polipropilen tozları ve katalizörün iyice karışması, katalizörün propilenle teması yüzeyi büyütülüp bu sayede polimerleşme tepkimesinin hızının ve kantitatifliğinin artırılması amaçlanır.

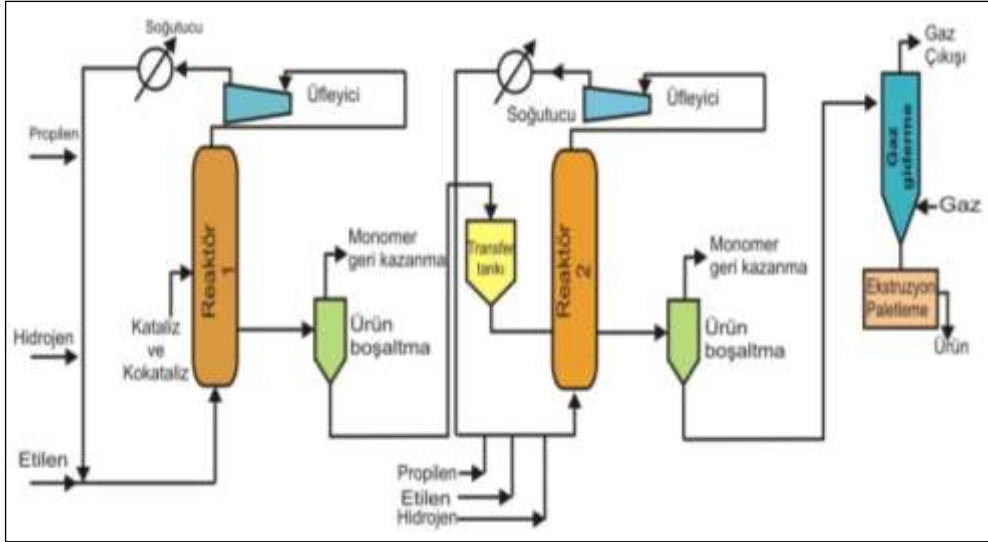
Proseste amaç homopolimer elde etmek ise reaktöre katalizör ve propilen gazı verilir. Kopolimer ve random polimer üretiminde ise bunlara ek olarak ürün cinsine göre değişik oranlarda etilen gazı da reaktöre verilir.

- **Toz hâlindeki ürünlerin ayrılması:** Polimer ve gaz karışımı reaktörden sonra gaz-toz ayırma ünitesine gönderilir. Burada gaz hâlindeki maddeler toz kısımdan ayrılıp basınçlandırılarak reaktöre geri verilir. Toz kısım ise son gaz giderme kolonuna gönderilip katalizör deaktivasyonu ve gaz buharlaştırma işleminden sonra toz ürün paletleme ünitesine verilir.
- **Ürüne şekil verme:** Paketleme ünitesine gelen toz hâlindeki polipropilen ürünün istenilen özelliklerine göre katkı maddelerini içeren masterbeçle karıştırılır. Bu karışım eritilerek ekstrudere verilip granül hâline getirilir. Daha sonra torbalanıp pazara arz edilir.

2.3.2. Bulk Faz Polipropilen Üretim Prosesi

Bulk faz propilen üretim proses şeması şekilde verilmiştir. Proses aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır.

- **Monomer saflaştırma:** Propilen, etilen, heptan ve azot monomerlerinin içerdikleri safsızlıklar, katalizör zehirlenmesine neden olduklarından burada monomerler polimer saflığına getirilir.
- **Katalizör ve kokatalizör hazırlama:** Bu süreçte kullanılan katalizörler ($TiCl_3$ ve trietil alüminyum) heptan içinde seyreltilerek hazırlanır.
- **Katkı maddelerinin hazırlanması:** Elde edilecek polimere istenilen özelliklerin verilebilmesi için bazı katkı maddelerinin (stabilizatör, antioksidant, nötralizör gibi) uygun karışımları hazırlandıktan sonra ekstrüzyon (granülleştirme) aşamasında prosese verilir.



Şekil 2.2: Bulk faz polipropilen üretim süreci

- **Polimerizasyon:** Bulk faz sürecinde homopolimerler, kopolimerler, random kopolimerler ve termopolimerler üretilmektedir. Sürekli polimerleşme sürecine uygun kontrol sistemli iki polimerleşme reaktörü bulunmaktadır. Üretilen polimer türüne göre homopolimerde propilen, kopolimerde propilen-etilen, termopolimerlerde propilen-etilen ve bütün monomerleri reaktöre uygun akış hızıyla verilir. Genel olarak reaktöre verilen monomerlerin %80'i reaksiyona girer. Reaksiyona girmeyen %20 kadarlık kısım monomer geri kazanma ünitesinde yoğunlaştırılıp saflaştırıldıktan sonra reaktöre geri gönderilir. Toz hâlindeki polimer ise gaz giderme ünitesinde gönderilerek tepkimeye girmemiş monomerlerden ayrılır. Monomer yine reaktöre geri gönderilir.

- **Ekstrüzyon (Granüleştirme):** Son gaz giderme işleminden sonra toz silolarında depolanan toz hâlindeki polipropilen, otomatik tartım kantarı yolu ile toz karıştırmaya geçer. Üretilen polipropilenin türüne göre peroksit, nötralizör, antioksidanlar, antistatikler ve stabilizörler ilave edildikten sonra ekstruderlerde granüleştirilip torbalanarak satışa hazır hâle getirilir.

2.4. Polipropilenin Özellikleri

Çekme direnci en yüksek termoplastiklerden biridir ve çekme gerilimi 3,5 kg /mm²dir. Bu plastik katkı maddeleriyle güçlendirildiğinde çekme gerilimi 112,5 kg/mm²den 386 kg/mm²ye kadar yükseltilebilir. Kırılganlığı azdır. İyi bir aşındırma özelliğine sahiptir ve sürtünme katsayısı ortadadır. Isıya karşı dirençlidir ve 150 °C'nin altındaki buhardan etkilenmez. Açık havaya karşı yüksek dirençlidir. Kimyasal asitlere karşı dirençlidir ve sulandırılmış asitlerden etkilenmez. Elektrik iletkenliği olmadığı için iyi bir izolasyon maddesidir. Yoğunluğu az olan termoplastiklerdendir. Kolayca kaynak edilebilir, talaşlı işlenebilir. Uygun yapıştırıcılarla yapıştırılabilir, baskı ve markalama yapılabilir.

Bugün dünyada 150'den fazla polipropilen türü üretilmektedir. Bunlar, fiziksel özellikleri açısından az da olsa birbirinden farklı özellikler gösterir ancak polipropilene ait bazı genel fiziksel özellikler şöyledir:

- Erime sıcaklığı : 160 – 170 °C
- Erime ısısı : 21 cal/g
- Yoğunluk : 0,90 – 0,929 g/cm³
- Özgül ısı : 0,46 cal/ g °C
- Bozunma sıcaklığı : 380 – 410 °C
- Nem tutma : %0,1

Polipropilen kimyasal direnci iyidir. Asitlerin, bazların ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenmez, alkol ve deterjanlara karşı da dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda yağlarda, aromatik hidrokarbonlarda, holojenli hidrokarbonlarda şişme yapar. Isı, ışık ve yükseltgenlerden polietilene göre daha fazla etkilenir. Bu yüzden polipropilen üretim aşamasında antioksidanlar ve ultraviyole ışık absorblayıcılarla stabilize edilir.

2.5. Kullanıldığı Yerler

En çok ev aletlerinin yapımında, hastane ve fizik laboratuvarı aletleri, pil koruyucu kutusu, taşıma çantası, sandalye ve sehpa, çöp sepeti, çamaşır makinesi merdanesi pedal, su tesisatı bağlantı elemanları (manşon, körtapa vb.), otomotiv sanayiinde kopolimer olarak akümülatör gövdesi, elektrik kablosu, ayakkabı topuğu, halat, boru yapımında kullanılır.

Düşük yoğunluklu bir reçine olan polipropilen doğal olarak yarı şeffaf ve süt beyaz rengindedir. Ayrıca çok iyi renklendirilme kabiliyeti vardır. Genellikle malzemenin sınırlı ısı, kimyasal ve elektriksel özellikleri ve orta derece mukavemeti vardır; bu son özellik, cam elyafı takviyesi ile iyileştirilebilir. Pratikte saf, cam elyafı ile kuvvetlendirilmiş, darbe mukavemeti ve köpük çeşitleri vardır. Polipropilen genellikle enjeksiyon, ekstrüzyon ve üfleme gibi yöntemlerle işlenir. PP ilaç, kozmetik ve besin alanında kutu, şişe, kap vb. parçaların, köpük çeşidi ise mobilya veya koltuk yastıklarının yapımında kullanılır.

Polipropilenin başlıca kullanım alanı lif üretimidir. Yoğunluğu düşük olduğu için çuval ve perde yapımında öteki liflerle yarışacak derecede tekstil endüstrisine girmiştir. Kolay temizlenmesi ve çabuk kuruması da bu alanda kullanılmasını uygun kılar. Kullanımında elde yönteminin önemi büyüktür.



Resim 2.1: Polipropilen halatlar

2.5.1. Homo Polimerin Kullanım Alanları

Polipropilenin homopolimerleri, enjeksiyon, şişirme ve kalıplamaya elverişlidir. Bunlar plastik koli bandı, film kutusu, elektrik süpürgesi parçaları, oyuncak, mutfak eşyaları, elektrik anahtarı ve prizleri, televizyon kasası, araba parçaları (tampon, ön panel vb.), tüfek ve tabanca kabzası, steril enjektör, şişe kapağı gibi malzemelerin üretiminde kullanılır. Ayrıca genel elyaf ve bu elyaftan elde edilen halı, trikotaj, dekoratif şerit, masa örtüsü, peruk kumaşı, giyim eşyası, çuval, halat ve ambalaj ipi imalatında sıkça kullanılır.



Resim 2.2: Polipropilenin kullanım alanlarından biri olan oyuncak




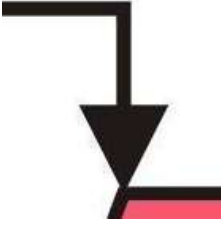

2.5.2. Kopolimerin Kullanım Alanları


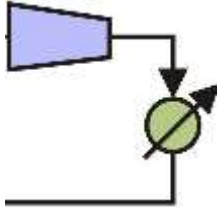

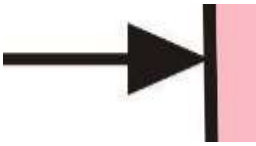
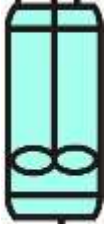
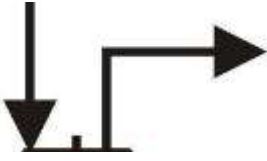
Kopolimer polipropilen türleri de enjeksiyon, şişirme ve kalıplamaya uygun polimerlerdir. Ayrıca meşrubat, meyve, ekmek, sebze ve balık kasası, gaz ve benzin bidonları, otomobil farı ve tamponu, su boruları, banyo küveti, kova, leğen, çamaşır makinesi kazanı, plastik dişli, akü kutuları, televizyon kasası, buz dolabı aksamı, vakumlu ve oluklu levha, boru ve profil üretiminde kullanılır.

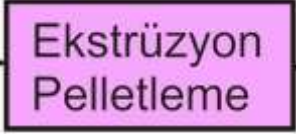

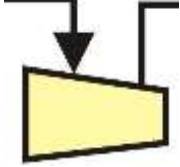

UYGULAMA FAALİYETİ

Polipropilen proseslerinin bağlantı çalışmasını yapınız.

Gerekli malzemeler: Bilgisayar, yazıcı

İşlem Basamakları	Öneriler
<p>➤ Bilgisayarı hazırlayınız.</p> 	<p>➤ Laboratuvar önlüğünüzü giyerek çalışma masanızı düzenleyiniz.</p> <p>➤ Bilgisayarın fişini prize dikkatlice takınız.</p>
<p>➤ Uygun programı seçiniz.</p> 	<p>➤ Çizimde ve şekilde yardımcı olacak program seçiniz.</p>
<p>➤ Çizim sayfasını yatay konumuma getiriniz.</p> <p>➤ Gaz faz polipropilen üretim prosesinin reaktörünü çiziniz.</p> 	<p>➤ Sayfanın sol orta noktasından çizime başlayınız.</p> <p>➤ Kes kopyala yaparak II. reaktörü de çiziniz.</p> <p>➤ Reaktörlere katalizör ve ham madde girişlerini oklarla gösteriniz.</p> 
<p>➤ Reaktörün hemen bitişiğine propilen sıvılaştırma kondenserini ve II. reaktöre ait kompresörü çiziniz.</p> 	<p>➤ Akış ok yönlerine dikkat ediniz.</p>

<p>➤ I.reaktör akımını II. reaktörle bağlayınız.</p> 	<p>➤ Akış yönünü doğru göstermeye dikkat ediniz.</p>
<p>➤ İkinci reaktöre ait kompresör ve kondenser kısmını çiziniz.</p> 	<p>➤ Akış yönlerini okla gösteriniz. ➤ Kondenserdeki akış yönlerine dikkat ediniz.</p>
<p>➤ Katı-gaz ayırıcı sistemi şekildeki gibi çiziniz.</p> 	
<p>➤ İkinci reaktör akımını katı gaz ayırıcıya bağlayınız.</p> 	<p>➤ Bağlantıyı şekildeki gibi yapınız.</p>
<p>➤ Katı gaz ayırıcının altına şekildeki gibi gaz giderme tankını çiziniz.</p> 	<p>➤ Gaz giderme tankı içerisine karıştırma aparatını çiziniz. ➤ Bağlantıları şekildeki gibi yapınız.</p> 

<p>➤ Ekstrüzyon-paletleme ünitesini çizerek içerisine ismini yazınız.</p> 	<p>➤ Bağlantıları şekildeki gibi yapınız.</p> 
<p>➤ Üst kısımdaki kompresörü çiziniz ve bağlantılarını yapınız.</p> 	<p>➤ Proses üzerinde yazılması gereken yerleri yazınız.</p> <p>➤ Şekli kontrol ederek eksiz olduğundan emin olunuz.</p>
<p>➤ Akış şemasını yazıcıda yazdırınız.</p> 	<p>➤ Hangi ürünün proses akım şeması olduğunu şeklin altına yazınız.</p> <p>➤ Mümkünse renkli olarak çıktı alınız.</p>
<p>➤ Rapor olarak teslim ediniz.</p>	<p>➤ Uygulama yaparken aldığınız notlardan faydalanarak raporunuzu hazırlayınız ve öğretmeninize teslim ediniz.</p>

KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız becerileri **Evet**, kazanamadığınız becerileri **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri	Evet	Hayır
1. İş önlüğünüzü giyip bilgisayarınızı hazırladınız mı?		
2. Bilgisayarınızı açtınız mı?		
3. Uygun programı seçtiniz mi?		
4. Gaz faz polipropilen üretim prosesinin reaktörünü çizdiniz mi?		
5. I. reaktörün hemen bitişiğine propilen sıvılaştırma kondenserini ve II. reaktöre ait kompresörü çizdiniz mi?		
6. II. reaktöre ait kompresör ve kondenser kısmını çizdiniz mi?		
7. Katı-gaz ayırıcı sistemi şekildeki gibi çizdiniz mi?		
8. Ekstruzyon-paletleme ünitesini çizerek içine ismini yazdınız mı?		
9. İkinci reaktör akımını katı gaz ayırıcıya bağladınız mı?		
10. Üst kısımdaki kompresörü çizip bağlantılarını yaptınız mı?		
11. Akış şemasını yazıcıda yazdırdınız mı?		
12. Akış şemasını rapor olarak teslim ettiniz mi?		

DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “**Hayır**” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “**Evet**” ise “**Ölçme ve Değerlendirme**”ye geçiniz.

ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Aşağıdakilerden hangisi sindiotaktik polipropilene ait bir özellik değildir?
A) Metil grupları polimer molekülünde rastgele dizilmiştir.
B) Metil grupları polimer molekülünde bir alt-bir üst şeklinde dizilmiştir.
C) Polimer ksilense çözülür.
D) Amorf yapıda bir polimerdir.
2. Aşağıdakilerden hangisi kopolimer polipropilene ait bir özelliktir?
A) Yapısında yalnızca propilen polimeri vardır.
B) Yapısında eşit miktarlarda etilen ve propilen polimeri bulunur.
C) Propilenin polimerleşmesinden sonra % 4-% 14 arası etilenin polimerleşmesinden elde edilir.
D) Etilen oranı % 4'ün altındadır.
3. Gaz faz polipropilen üretim prosesi için aşağıdakilerden hangisi doğrudur?
A) Katalizör birinci reaktöre yüklenir.
B) Katalizör ikinci reaktöre yüklenir.
C) Katalizör her iki reaktöre birden yüklenir.
D) Hidrojen her iki reaktöre de yüklenir.
4. Gaz faz polipropilen üretim prosesinde reaktörün soğutulması nasıl gerçekleştirilir?
A) Reaktör etrafından su geçirilir.
B) Reaktör hava ile soğutulur.
C) Duruma göre bazen hava ile bazen su ile soğutma gerçekleştirilir.
D) Reaktör çıkışından alınan propilen gazı sıvılaştırılıp sprey şeklinde reaktöre verilir.
5. Polipropilen üretiminde kullanılan ziegler-natta katalizörleri reaktöre verilirken hangi madde ile seyreltme yapılır?
A) Hekzan
B) Heptan
C) Oktan
D) 1,5-hekzadien

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

6. Ataktik polimer,yapıda bir polimer olup heptan ve heksanda çözülebilir.
7. Polipropilenin homopolimerleri, enjeksiyon, şişirme ve kalıplamaya

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki öğrenme faaliyetine geçiniz.

ÖĞRENME FAALİYETİ-3

AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında polipropilen prosesinde akrilonitril üretim reaktörünü devreye alabileceksiniz.

ARAŞTIRMA

- Akrilonitrilin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal özelliklerini araştırınız.

3. AKRİLONİTRİL

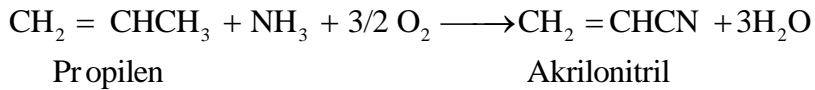
Akrilonitril, petrokimya sanayinin önemli ürünlerinden biri olup özellikle kauçuk ve tekstil sanayinin önemli girdilerindedir.

3.1. Üretim Yöntemleri

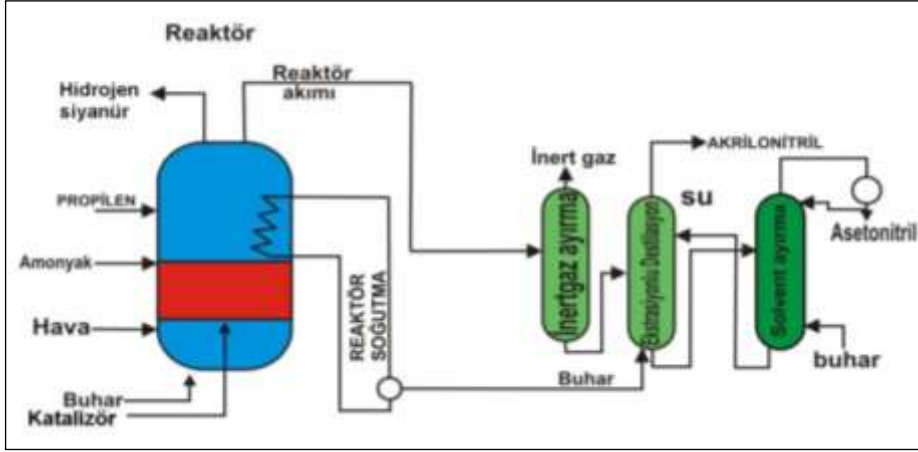
Akrilonitril çeşitli kimyasal yollarla elde edilmektedir. Ancak bunlardan propilen ve amonyağın hava oksijeni ile oksidasyonu prosesi çok önemli olup diğer üretim yöntemleri tali yöntemlerdir ve önemini kaybetmiştir.

3.1.1. Propilen ve Amonyagın Hava Oksijeni ile Oksidasyonu

Bugün dünya ticari akrilonitril üretiminin %90'ından fazlası propilenin amoksidasyonu denilen bu yöntemle karşılanmaktadır. Bu proseste polimer saflıktaki propilen, susuz amonyak ve hava içerisinde molibden, bizmut ve fosfor bazlı katalizörlerin bulunduğu 400-510 °C ve sıcaklıktaki reaktöre basınç 1-2 atmosfer olacak şekilde verilir. Reaktörde aşağıdaki amoksidasyon tepkimesi gerçekleşir.



Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğundan açığa çıkan ısının reaktörden uzaklaştırılması gerekir. Bu olay, reaktör etrafından soğutma suyu geçirilerek sağlanır ve bu sayede yüksek basınçlı buhar da elde edilir.

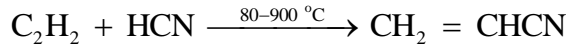


Şekil 3.1: Amoksidasyon prosesi akım şeması

Reaktördeki tepkime sona erdikten sonra ürün karışımı yıkanır ve tepkimeye girmemiş amonyak bir absorber yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılır. Organik faz (akrilonitril ve asetonitril) sulu çözeltiden çekilir, yan ürün olan hidrojen siyanür fraksiyonlanarak reaktörden alınır, kullanım amacına göre değerlendirilir. Organik fazda kalan akrilonitril ve asetonitril, karışımında bulunan azot gibi inert gazlardan (reaktöre verilen havadan gelen), inert gaz ayırma kolonunda ayrıldıktan sonra ekstraktif destilasyon kolonuna gönderilerek burada akrilonitril, asetonitrilden ayrılarak uygun saflıkta elde edilir. Yan ürün olarak ele geçen asetonitril ve içerdiği solvent (su), solvent ayırma kolonunda birbirinden ayrılır ve bundan sonra asetonitril uygun şekilde değerlendirilir, su ekstraktif ayırma kolonuna gönderilir.

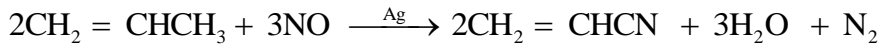
3.1.2. Asetilen ve Hidrojen Siyanürün Reaksiyonu

Akrilonitril, asetilen ve hidrojen siyanürün 80-900 °C’de katalizörlü tepkimesinden elde edilir. Artık pek fazla ticari önemi olmayan bir yöntemdir.



3.1.3. Propilen ve Azot Monoksidin Katalizörlü Reaksiyonu

Akrilonitril, propilen ve azotmonoksidin gümüş katalizörlü reaksiyonundan elde edilebilir. Bu yöntemin de ticari önemi yok denecek kadar azdır.



3.2. Akrilonitrilin Özellikleri

Akrilonitril berrak, keskin, acıbadem kokusunda bir sıvıdır. Molekül yapısında bulunan CN ve C=C aktif gruplar sayesinde çok sayıda değişik reaksiyon verme özelliğine sahiptir. Havada kolaylıkla bozunur, onun için akrilonitril özel tanklarda azot gazı atmosferi altında saklanır.

Akrilonitril çok zehirli bir maddedir. Dokuların oksijen absorblama özelliğini bozduğundan akrilonitril zehirlenmesi şiddetli olabilmektedir.

Akrilonitrilin bazı fiziksel özellikleri şunlardır:

- Görünüş: Renksiz sıvı
- Yoğunluk: 0,80 g/cm³
- Alevlenme noktası: 1 °C
- Erime noktası: 84 °C
- Kaynama noktası: 74 °C
- Çözünürlük: Suda çözünmez.

3.3. Akrilonitrilin Kullanıldığı Yerler

Akrilonitrilin kullanım alanı oldukça yaygındır. Belli başlı kullanım alanları; akrilik elyaf, örgü yünü (orlon), kumaş, halı, battaniye, ABS reçineleri, akrilik reçineler, yağlı boya ve nitril kauçuğu eldesidir.



Resim 3.1: Akrilik elyaf ve ondan imal edilmiş bir halı

3.3.1. Akrilik ve Modakrilik Elyaf

Akrilik elyafın temel ham maddesi akrilonitrildir. Akrilonitrilin süspansiyon, emülsiyon ya da çözelti polimerizasyonu ile bu elyafın ana maddesi olan poliakrilonitril elde edilir.

Kütlece %85 veya daha yüksek oranda poliakrilonitril polimeri içeren elyafa **akrilik elyaf** denir. Poliakrilonitrildeki nitril gruplarının polar yapısından dolayı molekülleri arasında kuvvetli etkileşmeler vardır. Aynı zamanda kristal oranı da yüksek bir polimer olduğundan bu polimerden elde edilen elyafın özellikle boyanmasında sorunlar yaşanmaktadır. Bundan dolayı polimer zincirine ikinci bir monomer katılarak elde edilen yeni kopolimer sayesinde sorunların önüne geçilmeye çalışılır.

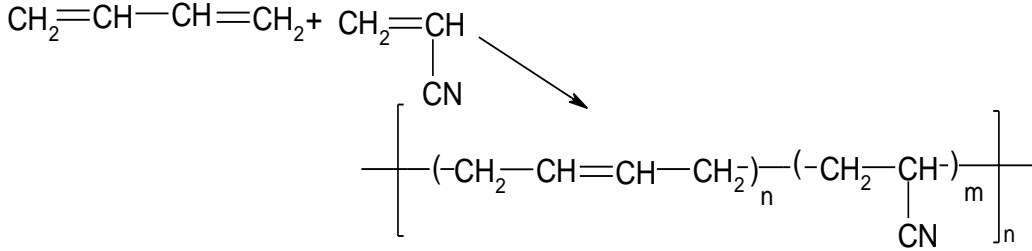
Akrilonitrilin kopolimerleri, vinil klorür, akrilamid, vinil asetat, stiren ve metil metakrilat türü monomerlerle üretilmektedir. Bu monomerlerin molekül yapılarında boya molekülleriyle fiziksel bağ yapabilecek gruplar bulunduğundan ve polimer molekülleri arasındaki etkileşimleri de azalttıklarından dolayı boya molekülleri liflere daha kolay difüze olabilmekte ve life daha iyi tutunmasına neden olmaktadır.

Yapısının kütlece %35-85'inin poliakrilonitril içeren kopolimerlerden yapılan elyaflara modakrilik elyaf denir. İlk modakrilik elyaf, 1954 yılında üretilen akrilonitril ve vinil klorürün kopolimeri olan dyneldir.

Akrilik elyafla modakrilik elyafın özellikleri birbirlerine benzer. Akrilik elyafın yoğunluğu modakrilik elyafından daha büyüktür, modakrilik elyafa göre daha fazla nem tutma özelliğine sahiptir.

3.3.2. Nitril Kauçuğu (NBR)

Akrilonitril ile bütadienin kopolimerleşme tepkimesi ilk kez 1930'lu yıllarda gerçekleştirildi. Bu polimerleşme tepkimesinden yararlanılarak 1934 yılında Almanya'da akrilonitril bütadien kauçuğu (NBR) üretimi gerçekleştirilmiştir.



Nitril kauçuğu üretimi, akrilonitril ile bütadienin emülsiyon polimerleşme tekniği ile yapılmaktadır.

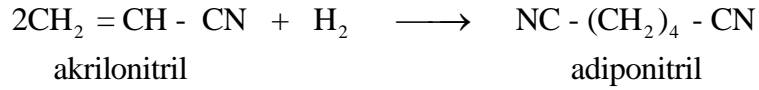
Nitril kauçuğunun özellikleri, içerdiği akrilonitril oranına bağlı olarak değişiklikler gösterir. Üretilen nitril kauçuğu kullanım amacına göre değişik reçeteler hazırlanarak üretimine başlanır. Elde edilecek ürünün cinsine göre akrilonitril oranı %18-%50 oranında değişebilmektedir. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi, polar nitril grupları yaratarak elde edilen nitril kauçuğunun hidrokarbonlardaki çözünürlüğünü azaltmaktır. Ayrıca bileşimdeki akrilonitril yüzdesinin artmasıyla kopolimerin yoğunluğu, sertliği ve mekanik özellikleri artarken düşük sıcaklıklara dayanımı, gaz geçirgenliği ve elastik özelliği azalır.

Akrilonitril kauçuğu polimerleşme işleminden sonra vulkanizasyon işlemine tabi tutularak yakıtlara, yağlara, yaşlanmaya, yorulma ve aşınma gibi mukavemetleri artırılmaya çalışılır. Akrilonitril molekül yapısında doymamış gruplar içerdiğinden birçok kimyasalla kolaylıkla vulkanize edilebilmektedir. Bunlar kükürt, çinko oksit ve yağ asitleri gibi maddeler olabilmektedir.

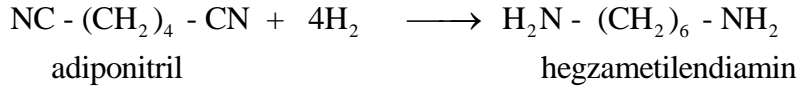
Nitril kauçuğu, yağ ve akaryakıt maddelere dayanıklılığından dolayı benzin ve yağ bidonları imalatı, pnömatik ve hidrolik hortumların imalatında, konveyör kayışı, aşınmaya dayanıklı lastik parçaları, işçi elbise ve botları, muayene eldivenleri, lastik klişe ve mühür yapımında kullanılmaktadır.

3.3.3. Hekzametilendiamin

Hekzametilendiaminin değişik elde edilif yöntemleri vardır. Bunlardan biri akrilonitrilin hidrojenasyonu ile adiponitril elde edilmesiyle başlayan yöntemdir.



Elde edilen adiponitrilin hidrojenasyonu da hegzametilendiamin elde edilir.



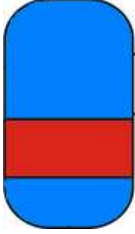
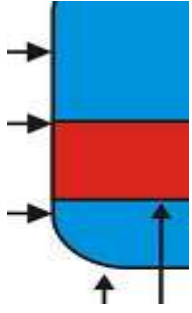


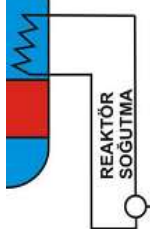


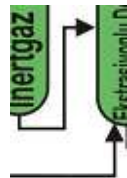
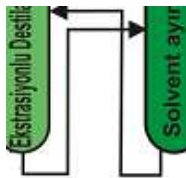
Hekzametilendiamin önemli bir polimer girdisi olup naylon 6,6 üretiminde adipik asitle birlikte komonomerlerden birini oluşturur.


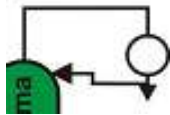
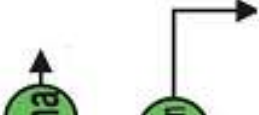

UYGULAMA FAALİYETİ

Polipropilen prosesinde akrilonitril üretim reaktörünü devreye alınız.

Gerekli malzemeler: Bilgisayar, yazıcı

İşlem Basamakları	Öneriler
<p>➤ Bilgisayarı hazırlayınız.</p> 	<p>➤ Laboratuvar önlüğünüzü giyerek çalışma masanızı düzenleyiniz.</p> <p>➤ Bilgisayarın fişini prize dikkatlice takınız.</p>
<p>➤ Uygun programı seçiniz.</p> 	<p>➤ Çizimde ve şekilde yardımcı olacak programı seçiniz.</p>
<p>➤ Çizim sayfasını yatay konumuma getiriniz.</p>	<p>➤ Sayfanın sol orta noktasından çizime başlayınız.</p>
<p>➤ Propilen hattına akrilonitril üretim (amoksidasyon prosesi) reaktörü bağlayarak reaktörü çiziniz.</p> 	<p>➤ Propilen hattınının bağlantısına dikkat ediniz.</p>
<p>➤ Reaktöre ham madde girişlerini çiziniz.</p> 	<p>➤ Boru kalınlıklarının aynı olmasına dikkat ediniz.</p> <p>➤ Akış ok yönlerine dikkat ediniz.</p> <p>➤ Reaktöre giren maddelerin sıralanışına dikkat ediniz.</p>
<p>➤ Reaktör soğutma-buhar elde etme ünitesini şekildeki gibi çiziniz.</p>	<p>➤ Şekildeki gibi reaktör soğutma yazınız.</p>

	
<p>➤ İnerit gaz ayırma kolonunu çiziniz.</p> 	<p>➤ Kes-kopyala yaparak ekstraksiyonlu destilasyon ve solvent ayırma kolonlarını çiziniz ve içlerine isimlerini yazınız.</p>
<p>➤ Reaktör akımını şekildeki gibi inerti gaz ayırma kolonuna bağlayınız.</p> 	<p>➤ Bağlantıları şekildeki gibi yapınız.</p>
<p>➤ Reaktör kısmında elde edilen buhar akımını ve inerti gaz kolonu akımlarını ekstraksiyonlu destilasyon kolonuna bağlayınız.</p> 	<p>➤ Bağlantıları şekildeki gibi yapınız. ➤ Ok yönlerine dikkat ediniz.</p>
<p>➤ Ekstraksiyonlu distilasyon kolonu akımını solventli ayırma kolonuna, solvent ayırma kolonundan çıkan su akımını da ekstraksiyonlu distilasyon kolonuna bağlayınız.</p> 	<p>➤ Akış yönlerini belirtiniz. ➤ Bağlantıyı şekildeki gibi yapınız. ➤ Çizimlerinizi konu anlatımından kontrol ediniz.</p>
<p>➤ Solventli ayırma kolonunun altından buhar girişini gösteriniz.</p>	<p>➤ Bağlantıları şekildeki gibi çiziniz. ➤ Akış yönlerini okla belirleyiniz.</p>

	
<p>➤ Asetonitril ayrılma ünitesini şekildeki gibi çiziniz.</p> 	<p>➤ Bağlantıyı şekildeki gibi çiziniz.</p>
<p>➤ İnert gaz ve ekstraksiyonlu destilasyon kolonlarındaki inert gaz ve akrilonitril çıkışlarını çiziniz.</p> 	<p>➤ Akış yönlerini belirtiniz. ➤ Proses üzerindeki yazıları eksiksiz yazınız. ➤ Hangi ürünün proses akım şeması olduğunu yazınız.</p>
<p>➤ Akış şemasını yazıcıda yazdırınız.</p> 	<p>➤ Tüm yaptıklarınızı kontrol ediniz, eksik veya yanlış olmadığına emin olunuz. ➤ Mümkünse renkli olarak çıktı alınız.</p>
<p>➤ Rapor olarak teslim ediniz.</p>	<p>➤ Aldığınız notlardan faydalanarak raporunuzu yazarak teslim ediniz.</p>

KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız becerileri **Evet**, kazanamadığınız becerileri **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri	Evet	Hayır
1. İş önlüğünüzü giyip bilgisayarınızı hazırladınız mı?		
2. Bilgisayarınızı açtınız mı?		
3. Uygun programı seçtiniz mi?		
4. Propilen hattına akrilonitril üretim (amoksidasyon prosesi) reaktörü bağlayarak reaktörü çizdiniz mi?		
5. Reaktöre ham madde girişlerini gösterdiniz mi?		
6. Reaktör soğutma-buhar elde etme ünitesini çizdiniz mi?		
7. İnert gaz ayırma kolonunu çizdiniz mi?		
8. Reaktör akımını inert gaz ayırma kolonuna bağladınız mı?		
9. Solventli ayırma kolonunun altından buhar girişini bağladınız mı?		
10. Asetonitril ayrılma ünitesinin bağlantılarını yaptınız mı?		
11. Akış şemasını yazıcıda yazdırdınız mı?		
12. Akış şemasını rapor olarak teslim ettiniz mi?		

DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “**Hayır**” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “**Evet**” ise “Ölçme ve Değerlendirme”ye geçiniz.

ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Akrilonitril üretiminde kullanılan katalizörler için aşağıdakilerden hangisi doğrudur?
A) Molibden, bizmut ve fosfor bazlıdır.
B) Platin veya alumina katalizörleridir.
C) Zeolit bazlı katalizörlerdir.
D) Alüminyum klorür katalizör olarak kullanılabilir.
2. Amoksidasyon prosesinde aşağıdakilerden hangisi reaktör akımında bulunmaz?
A) Hidrojen siyanür
B) Amonyak
C) Asetonitril
D) Propan
3. Propilenin doğrudan amoksidasyonu reaksiyonunda reaktörde açığa çıkan ısı için aşağıdakilerden hangisi yanlıştır?
A) Amoksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli ısı buradan temin edilir.
B) Bu ısı kullanılarak buhar elde edilir.
C) Reaksiyon ısı reaktörü ısıtmak için yeterli değildir.
D) Reaktör etrafında ısıtılan sudan elde edilen buhar diğer ünitelerde kullanılır.
4. Aşağıdakilerden **hangisi amoksidasyon prosesinde reaktör girdisi değildir**?
A) Amonyak
B) Propin
C) Oksijen
D) Propilen
5. Aşağıdakilerden hangisinin üretiminde akrilonitril kullanılmaz?
A) Orlon
B) Akriklik elyaf
C) Nitril kauçuğu
D) ABS kauçuğu

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

6. Hekzametilendiamin önemli bir polimer girdisi olup üretiminde adipik asitle birlikte komonomerlerden birini oluşturur.
7. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi, polar nitril grupları yaratarak elde edilen hidrokarbonlardaki çözünürlüğünü azaltmaktır.

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki öğrenme faaliyetine geçiniz.

ÖĞRENME FAALİYETİ-4

AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında peroksidasyon prosesini devreye alabileceksiniz.

ARAŞTIRMA

- Propilen klorohidrininin kimyasal özelliklerini araştırınız?

4. PROPİLEN OKSİT

Propilenden elde edilen önemli bir sanayi girdisi de propilen oksittir. Birçok polimerin yanı sıra çok sayıda kimyasal maddenin ham maddesini oluşturur.

Propilen oksit iki yoldan elde edilir. Bunlardan birincisi peroksidasyon prosesi, diğeri ise klorohidrin prosesidir. Klorohidrin prosesi 1970'li yıllardan sonra önemini kaybetmiştir.

Propilen oksit polihidrik alkollerle tek başına veya diğer epoksitlerle birlikte tepkimeye girerek polieter poliollerini oluşturur. Bu bileşikler poliüretan köpük ve poliüretan reçinelerin ham maddesidir. Bu nedenle propilen oksidin en büyük kullanım alanı polieter poliollerin üretimidir.

Propilen oksidin su ile hidrolizinden, propilen glikol veya daha az miktarlarda polipropilen glikoller üretilmektedir.

Propilen oksit veya propilen oksidin etilen oksitle karışımı glikollere, gliserollere, alkol ve fenollere ilavesiyle yağlandırıcı ve hidrolik akışkan olarak kullanılabilen birçok türden poliglikol ve poliglikol eterler elde edilir.

Propilen oksit yüzey aktif maddelerin üretiminde kullanılan poliollerin sentezlenmesinde ve polipropilen oksit üretiminde kullanılır.

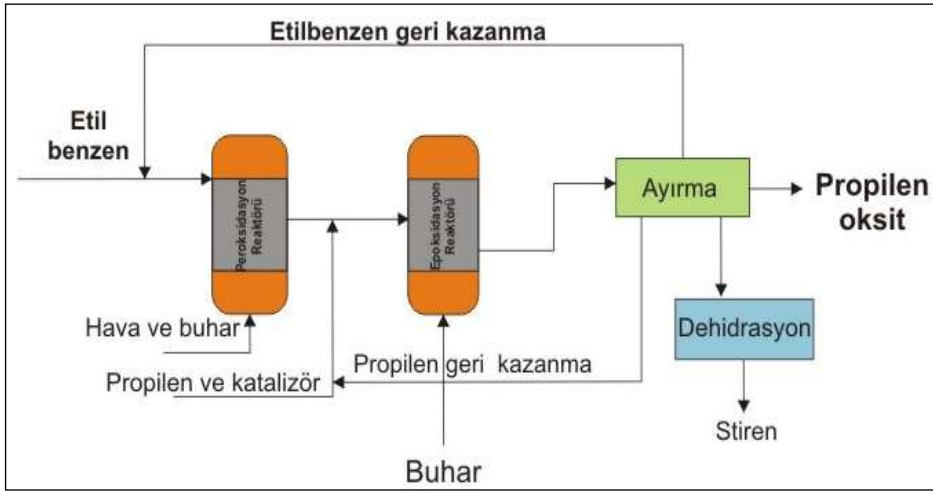
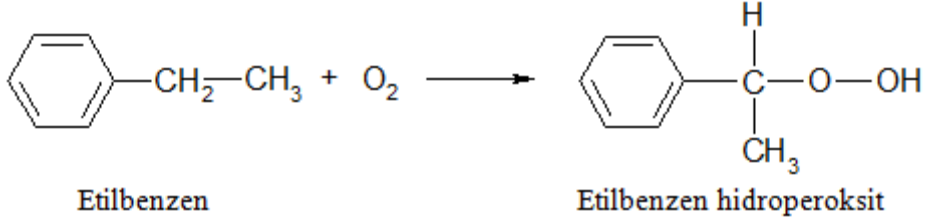


Resim 4.3: Poliüretan köpükler

➤ Peroksidasyon Prosesi

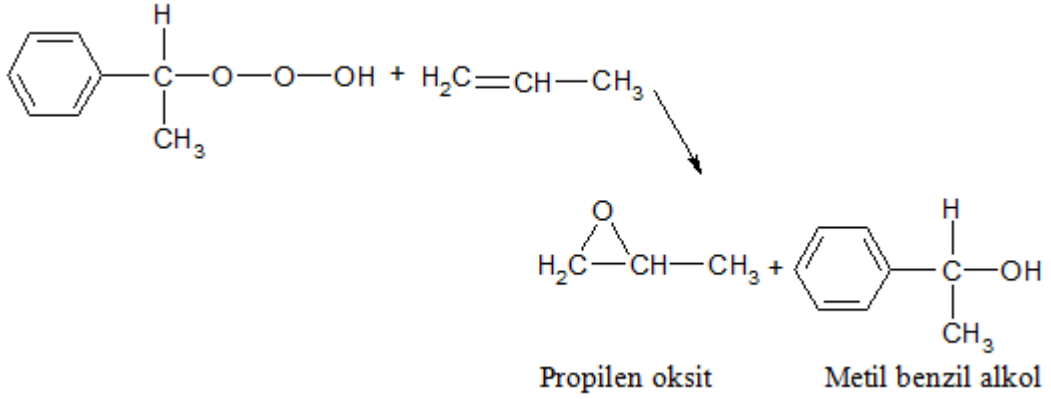
Peroksidasyon prosesinde propilen oksit üretimi en güncel üretim yöntemidir. Dünya ticari propilen oksit üretiminin yarısından çoğu bu yöntemle üretilmektedir.

Bu proses de ilk önce etil benzen ya da izobütan gibi maddeler ve oksijen peroksidasyon reaktörüne verilir. Bu maddeler reaktörde katalizör eşliğinde tepkimeye girerek hidroperoksitleri oluşturur. Örneğin etil benzen için bu tepkime aşağıdaki gibidir.

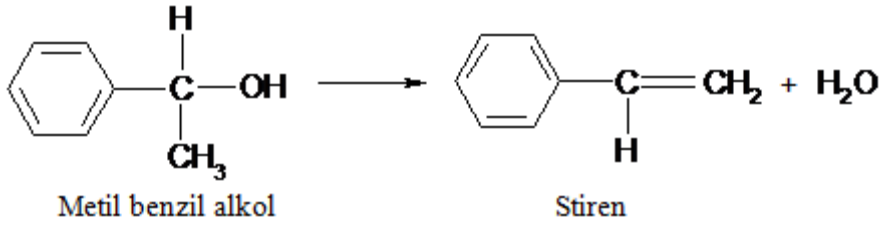


Şekil 4.1: Peroksidasyon prosesinde propilen oksit üretimi

Elde edilen ürün (etil benzen hidroperoksit) propilen ve katalizörle beraber epoksidasyon reaktörüne verilerek burada propilen oksit elde edilir. Katalizör olarak her iki reaktörde de tungsten, vanadyum ve molibden gibi heterojen bir katalizör veya molibden naftenat gibi homojen katalizörler kullanılır.



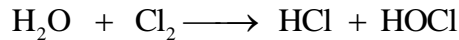
Epoksidasyon reaktöründen çıkan reaktör akımı, ayırma ünitesine alınarak burada propilen saf olarak elde edilirken tepkimeye girmemiş etilbenzen ve propen geri kazanılarak ilgili reaktörlere gönderilir. Yan ürün olarak ele geçen alkol türevleri benzin katkı maddesi olarak rafineriye gönderilir veya ticari amaçlı dehidrasyon ürünlerine dönüştürülür. Örneğin, metil benzil alkol katalitik dehidrasyonla önemli bir polimer girdisi olan stirene dönüştürülür.

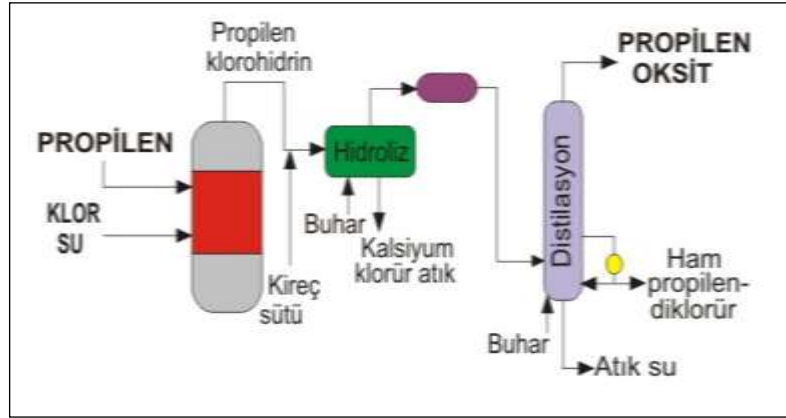


➤ Klorohidrin Prosesi

1970’li yılların başına kadar propilen oksit bu prosesle üretilmekteydi. Bu tarihten sonra daha ekonomik olan peroksidasyon prosesinin keşfedilmesi ile önemini kaybetmeye yüz tutmuştur. Bu prosesin maliyetli oluşunun nedeni çok miktarlarda klor gazı gereksinimidir. Ayrıca kalsiyum klorür atığı da sorun oluşturabilmektedir.

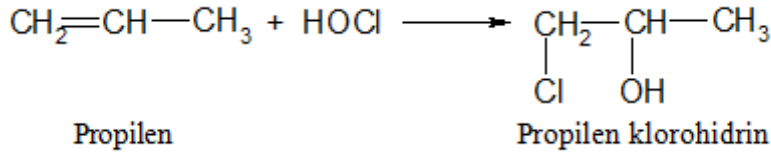
Klorohidrin prosesinde propilen, su ve klor gazı, 50 °C’deki reaktöre beraberce verilir. Reaktörde ilk önce klor gazı ile suyun tepkimesi sonucu hidroklorik asit ve hipokloröz asit oluşur.



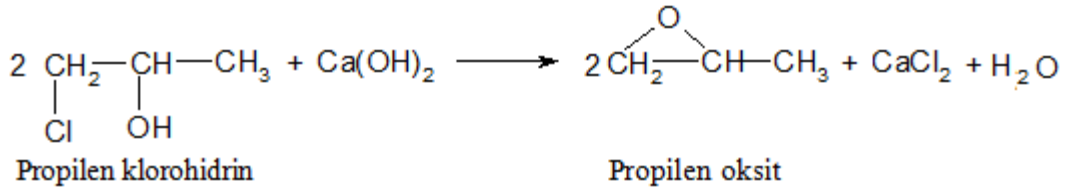


Şekil 4.2: Klorohidrin prosesinde propilen oksit üretimi

Oluşan hipokloröz asit propilen ile tepkime vererek propilen klorohidrin oluşturur.



Bu tepkimede yan ürün olarak propilen diklorürde açığa çıkar. Propilen diklorür miktarını minimum yapmak için açığa çıkan propilen klorohidrin, reaksiyon ortamından alınarak derişimi sürekli düşük tutulmaya çalışılır.



İşlem sonunda tepkimeye girmemiş propilen kostik (NaOH) ile bir kolonda tutularak reaktöre geri gönderilir. Ele geçen propilen klorohidrin %10'luk kireç süspansiyonu ile beraber hidroliz reaktörüne verilir. Karışım burada sıcak su buharı ile ısıtılarak tepkimenin kantitatif olması amaçlanır. Propilen klorohidrin ile kireç (kalsiyum hidroksit) tepkimeye girerek propilen oksit ve kalsiyum klorür oluşur. Kalsiyum klorür atık olarak reaktörün altından alınır. Propilen oksit ve propilen diklorür distilasyon kolonuna gönderilerek burada birbirinden ayrılarak amaca uygun saflıkta elde edilir.

➤ Propilen Oksidin Özellikleri

Propilen oksit; düşük kaynama noktalı, kolay tutuşabilen ve çok zehirli bir sıvıdır. Önemli fiziksel özellikleri şunlardır:

➤

- Berrak sıvı
- Erime noktası: -112 °C
- Kaynama noktası: 34,23 °C
- Donma noktası: -12,3 °C
- Yoğunluk: 0,823 g/cm³
- Alevlenme noktası: < - 20 °C

Propilen oksit, gergin olan oksit halkası nedeniyle reaksiyon yatkınlığı oldukça fazladır. Mineral asitler ve amonyak ile oda sıcaklığında katalizör olmaksızın tepkime verir.

Propilen oksidin su ile reaksiyonundan mono, di, tri polipropilen glikoller elde edilirken alkol ve fenollerle reaksiyonundan glikol eterler elde edilir. Propilen oksit ayrıca organik asitlerle reaksiyona girerek glikol monoesterleri oluşturur.

4.1. Propilen Oksidin Kullanıldığı Yerler

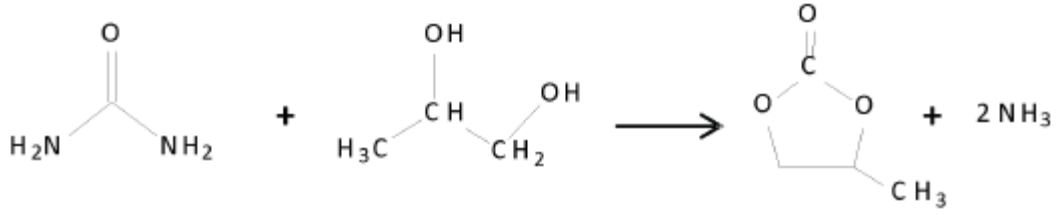
Propilen oksit, etilen okside benzer özelliklere sahip olmakla beraber etilen okside göre daha az uçucu ve biyolojik olarak daha az aktif bir koruyucu gaz olarak bilinmektedir. Propilen oksit 34 °C'de sıvılaşmakta ve -112 °C'de donmaktadır. Propilen oksit, etilen oksit gibi mayalar ve küflere karşı çok etkili olup etilen okside benzer bir mekanizma ile mikroorganizmaları öldürmektedir. Dolayısıyla bu madde mikroorganizmalar ve insanlar üzerinde etilen okside kıyasla daha az düzeyde ancak aynı etkilere sahiptir. Propilen oksit kurutulmuş meyve, kakao, baharat, nişasta, fındık vb. ürünlerde kullanılabilir.

4.2. Propilen Karbonat

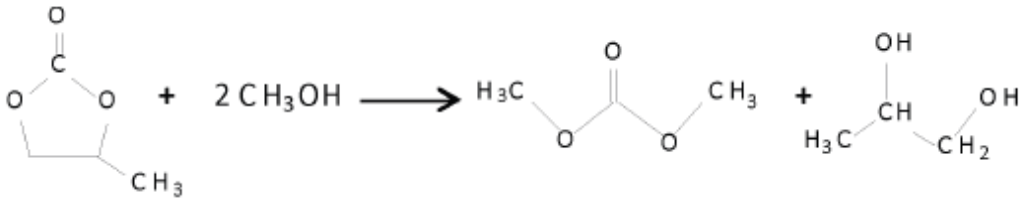
Propilen karbonat (PC) kimyasal ara ürün olarak ve polar aprotik çözücü olarak oldukça önemlidir. Propilen karbonat; organik sentezlerde, kozmetiklerde, gaz ayırıcılarında, batarya elektrotlarında ve metal ekstraksiyonlarında oldukça yaygın kullanılmaktadır. Propilen karbonatın birçok sentez yöntemi bilinmektedir.

Örneğin, propilen glikolün fosgen ile reaksiyonu, 1,2 propilen glikolün (PG) alkil karbonatlarla trans esterleştirilmesi, karbondioksitin o-kloropropanol ile reaksiyonu, propilen oksidin karbondioksit ile katılma reaksiyonu ve ürenin 1,2-propilen glikol ile alkolizidir. Geleneksel metotlarla karşılaştırıldığında üre alkolizi propilen karbonat sentezi için yeni bir yöntemi ve birçok avantajı bulunmaktadır. Örneğin, kolaylıkla sağlanabilen çıkış maddeleri, reaksiyonun ılımlı şartlarda ve güvenli olmasıdır.

Hepsinden daha önemli olarak polietilen karbonat sentezinin birinci basamağı polietilen karbonatın oluşumu ikinci basamağı ise dimetil karbonatın (DMC) oluşması için trans esterleşme reaksiyonudur. Şema 1 ve 2'de görülmektedir. İkinci basamakta ortaya çıkan 1,2-propilenglikol birinci basamakta tekrar kullanılabilir. Bu durumda DMC'nin sentezi için kullanışlı, ekonomik bir yöntem olmaktadır.



(1)propilen karbonat elde reaksiyonu



(2)dimetil karbonat elde reaksiyonu

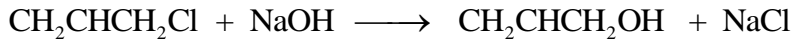
4.3. Alil Alkol

Alil alkol 96 °C'de kaynayan, suda çözünen, açık renkli bir sıvıdır. Keskin, hardal gibi kokulu ve yüksek derecede toksiktir ve özel kullanım prosedürleri gerektirir.

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$ şeklinde formülle gösterilir.

Alil karbonlar sp^3 hibritleşmesiyle, vinilik karbonlar ise sp^2 hibritleşmesiyle bağlanmışlardır.

Alil grupların eklenmiş olduğu doymuş karbonlar birliği alillik pozisyon veya alillik birliği olarak adlandırılır. Alil alkol birçok metot ile elde edilebilir. Hidrolizi ile alil klorür geleneksel bir yol olduğu bilinmekte, tepkime sonucunda alil alkol oluşmaktadır.



4.3.1. Gliserin

Gliserin, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ polialkollerin en önemlisi ve hemen hemen hayvani ve nebati yağların tamamında görülen bir gliserit bileşenidir. İlk olarak zeytinyağının hidroliz ürünü olarak keşfedildi (1779). Gliserin, alkolik fermantasyonda bir yan ürün olarak yağların sülfürik asit veya sodyum hidroksitle hidrolizi yoluyla da elde edilir. Gliserin sanayide sentetik olarak, bir hidrokarbon olan propilen başlangıç materyali alınarak, alil alkolün hidrojen peroksitle WO_3 katalizörlüğünde hidroksillenmesi yoluyla elde edilir.

Gliserin, kaynama noktası 290 °C'de olan renksiz bir sıvıdır. Su ve diğer alkoller ile her oranda karışır. Susuz gliserin şiddetli bir şekilde soğutulduğunda kristallenir. Üç değerli bir alkolün göstermesi beklenen kimyasal davranışı gösterir. Gliserinin oksitlenmesi sonucu hem primer hem de sekonder - OH grupları, gliseraldehit ve dihidroksi aseton teşkil edecek şekilde değişime uğrar.

Gliserin çok yaygın bir ticari uygulama alanı bulmuştur. Eczacılık ve ilaç endüstrisinde merhem, diş macunu imalatı ve kozmetikte dolgu maddesi olarak kullanılır. Kumaş dokumada, daktilo şeritlerinde ve tütün endüstrisinde son mamulün nemini muhafaza edici olarak kullanılır. Gaz saati ve araba radyatörlerinde sulu çözelti içinde bir antifriz ve bir fren sıvısı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Gliserinin en önemli kullanıma alanlarından biri de patlayıcı madde endüstrisi olup nitrogliserin ve dinamit imalatında kullanılır. Bunlara ilaveten alkit reçineleri üretiminde bir başlangıç materyali olarak yer alır.

4.4. Poliüretanlar



Resim 4.4: Poliüretan köpük

Poliüretan, 1937 yılında Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından (Leverkusen, Almanya) bulunan, karbonat bağlantıları içeren, organik üniteler zincirinden oluşan polimerlerdir.

İzosiyanat ve hidroksil grupları arasındaki reaksiyon ürününü (üretan) tekrarlar şeklinde ihtiva eden polimer "poliüretan" olarak adlandırılmaktadır. Polimerin morfolojisi, kullanılan diol ve izosiyanadın molekül, strüktür ve karakterine göre şekil alır.



Resim4.5:Poliüretanlar

İlk sert poliüretan köpük 1947 yılında, esnek poliüretan köpükler 1954 yılında üretildi.

1960'lı yılların başında ise otomobil sanayinde yarı sert poliüretan köpükler üretilerek oldukça yaygınlaşan ve sanayileşen ham maddenin günümüzde bilinen yaklaşık 11.000 türevi üretilmektedir.

Poliüretan düzgün bir köpük yapısına sahiptir, yapısındaki hücrelerin %90-95'i kapalıdır. Bu durum, poliüretanların ısı tutuculuğunun mükemmel olmasını yani dünyada bilinen en iyi yalıtkan olmasını sağlar. İyi bir nem ve su tutucudur. Poliüretanlar, iyi bir yapışma özelliğine sahiptir. Uygulanan hemen her yüzeye yapışır.

Sıvılar gibi uygulanan her kalıbın şeklini alabildiklerinden ürün alternatifleri sonsuzdur. Poliüretanlar yüksek boyutsal kararlılığa sahiptir. -30 ile +80 °C arasında hiçbir genleşme göstermediği gibi yapıştığı yüzeyden ayrılmaz.

Poliüretanlar uzun ömürlü yalıtım ve dekorasyon malzemeleridir. İlk 15 yılda %10, 30 yılda %15 miktarında yalıtım değerinde düşme görülebilir. İletkenlik değerleri $\lambda=0,0025 - 0,0027$ Watt/Kh değerine yükselir. Poliüretanlar bakteri üretmez, çürümez, koku yapmaz, hijyenik özellikte çağdaş ve teknolojik ürünlerdir. Bu anlamda bu ürünler çevre dostudur.

Poliüretan dış cephe malzemeleri, bilinen sıva türlerinin içerdiği kimyasalları içermediğinden dış cephe boyaarı çok daha uzun ömürlü olur, renkleri daha canlı kalır, dış iklim şartlarına daha dayanıklı olur. Poliüretan, bilinen yalıtım malzemeleri içerisinde en iyi ısı yalıtım malzemesidir. Dünyada poliüretan tüketiminin %75'inden fazlası köpük üretimi amaçlıdır. Köpükler esnek ve sert olmak üzere ikiye ayrılır. Pazar payı eşittir.

Esnek köpükler mobilyaların döşemelik kumaşlarının arkasında, sert köpükler ise genellikle buzdolabı ve dondurucuların metal ve plastik duvarlarının içinde kullanılır. Sert köpükler yapı sektöründe de yalıtım malzemesi amacıyla kullanılır. Poliüretan giysilerin kullanımı da günümüzde hızla artmaktadır. Ayrıca ses yalıtımında da kullanılır.

4.5. Propilen Glikol (1,2-Propilen Glikol)

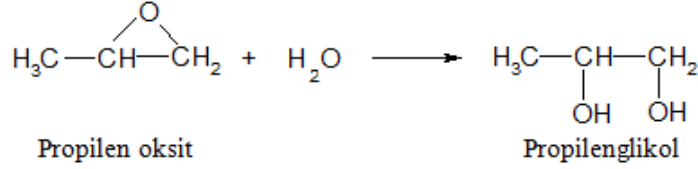
Propylene glikolün diğer adı propan 1,2-dioldür. Genellikle tatsız, kokusuz ve renksiz yağlı bir sıvıdır ve higroskopik özelliğe sahiptir; su, aseton ve kloroformla karıştırılabilir. Propilen oksidin hidrasyonu ile üretilir.

Propilen glikol; ilaç, kozmetik, gıda, tütün ürünlerinde ve tıbbi ürünlerde nemlendirici, ıslak mendil, banyo köpüğü, deodorantlar ve şampuan gibi birçok kozmetik ürünün temel maddesi olarak kullanılmaktadır. Propilen glikol ayrıca hekimlikte, kozmetiklerin üretiminde, gıda ve ilaç sanayisinde ve yiyecek renklendirici maddelerin çözündürülmesinde doğrudan kullanılmaktadır.

Propilen glikol doymamış poliester reçinelerinin üretiminde kullanılan bir komonomerdir. Bu reçineler bazı deniz taşıtlarının yapımında, otomotiv endüstrisinde ve daha birçok malzemenin yapımında sıkça kullanılmaktadır.

Propilen glikolün diğer bir kullanım alanı da polipropilen glikol üretimidir. Polieterik yapıdaki bu madde poliüretan köpüklerin yapımında temel girdidir. Poliüretan köpükler, otomobil koltuğu, koltuk, yatak gibi ürünlerin imalatında kullanılır.

Ticari amaçlı propilen glikol, propilen oksidin hidrasyonu ile üretilir.



4.5.1. Poliester Reçine

Tereftalik asitle etilen glikolün polimerleşmesinden oluşur. Poliasidin doymamış alkollere veya glikollere etkimesiyle elde edilen kimyasal maddedir. Boyacılıkta, kumaş polyester ve lâstik sanayiinde, ayrıca korozyona karşı koruyucu olarak kullanılır. Tahta üzerine sürüldüğünde havanın higroskopik ve fiziksel koşullarına karşı koruyucu, parlak bir katman oluşturur.

Hem Türkiye’de hem de dünyada CTP uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan doymamış polyester reçineler, takviyeli plastikler içinde termoset grubunda yer alan bir reçinedir. El yatırması gibi basit kalıplama tekniklerinden en karmaşık makineleşmiş kalıplama tekniklerine kadar her türlü kalıplama tekniğine hitap eder. Polyester reçineler, çok geniş bir kimyasal aileyi kapsar ve genel olarak dibazik asitlerle polihidrik alkollerin kondensasyon reaksiyonu sonucunda elde edilir.



Kullanılan dibazik asit türüne bağlı olarak doymamış polyester reçineler, kompozitin genel amaçlı veya kimyasal dayanımlı olmasını sağlayacak şekilde “ortoftalik” veya “izoftalik” olarak adlandırılır.




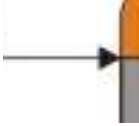


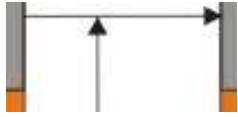



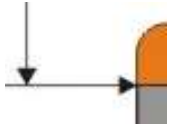



Resim 4.6: Poliester reçine

UYGULAMA FAALİYETİ

Peroksidasyon prosesini devreye alınız.

Gerekli malzemeler: Bilgisayar, yazıcı

İşlem Basamakları	Öneriler
<p>➤ Bilgisayarı hazırlayınız.</p> 	<p>➤ Laboratuvar önlüğünüzü giyerek çalışma masanızı düzenleyiniz.</p> <p>➤ Bilgisayarın fişini prize dikkatlice takınız.</p>
<p>➤ Uygun programı seçiniz.</p> 	<p>➤ Çizimde ve şekilde yardımcı olacak program seçiniz.</p>
<p>➤ Çizim sayfasını yatay konumuna getiriniz.</p>	<p>➤ Sayfanın sol orta noktasından çizime başlayınız.</p>
<p>➤ Peroksidasyon prosesinin reaktörünü şekildeki gibi çiziniz.</p> 	<p>➤ Reaktörlerin içine adlarını yazınız.</p> <p>➤ Kes-kopyala yaparak epoksidasyon reaktörünü oluşturunuz.</p> <p>➤ Reaktöre ham madde girdisini bağlayınız.</p>
<p>➤ Peroksidasyon reaktörünün etil benzen, hava, buhar girişlerini çiziniz.</p> 	<p>➤ Giriş yönlerini okla gösteriniz.</p> 
<p>➤ Peroksidasyon reaktör akımını epoksidasyon reaktörüne bağlayınız.</p> 	<p>➤ Bağlantıyı şekildeki gibi yapınız.</p>
<p>➤ Propilen ve katalizör girişlerini peroksidasyon-epoksidasyon ünite bağlantısına birleştiriniz.</p> 	<p>➤ Bağlantıyı şekildeki gibi yapınız.</p> <p>➤ Giriş yönünü okla gösteriniz.</p>

<p>➤ Ayırma ünitesini şekildeki gibi çizin.</p> 	<p>➤ Propilen oksit çıkışını okla gösteriniz.</p>
<p>➤ Etil benzen fragmanını (bölüntüsünü), peroksidasyon reaktöründeki etil benzen (ham madde) girişine bağlayınız.</p> 	<p>➤ Bağlantıyı şekildeki gibi yapınız. ➤ Giriş yönünü okla gösteriniz.</p>
<p>➤ Ayırma ünitesinden geri kazanılan propilen akımını, propilen ve katalizör akımına bağlayınız.</p> 	<p>➤ Bağlantıyı şekildeki gibi çizin. ➤ Akış yönünü okla belirleyiniz.</p>
<p>➤ Epoksidasyon reaktörüne buhar girişini gösteriniz.</p>  <p>➤ Proses üzerindeki yazılacak kısımları yazınız.</p>	<p>➤ Akış yönünü okla belirleyiniz. ➤ Yaptığımız çizimi baştan sona kontrol ediniz, doğruluğundan emin olunuz.</p>
<p>➤ Akış şemasını yazıcıda yazdırınız.</p> 	<p>➤ Mümkünse renkli olarak çıktı alınız.</p>
<p>➤ Rapor olarak teslim ediniz.</p>	<p>➤ Hangi ürünün proses akım şeması olduğunu yazınız.</p>

KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız becerileri **Evet**, kazanamadığınız becerileri **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri	Evet	Hayır
1. İş önlüğünüzü giyip bilgisayarınızı hazırladınız mı?		
2. Bilgisayarınızı açtınız mı?		
3. Uygun programı seçtiniz mi?		
4. Propilenden akrilonitril üretimi prosesinde (amoksidasyon prosesi) reaktörü çizdiniz mi?		
5. Reaktöre ham madde girişlerini gösterdiniz mi?		
6. Reaktör soğutma-buhar elde etme ünitesini çizdiniz mi?		
7. İnert gaz ayırma kolonunu çizdiniz mi?		
8. Reaktör akımını inert gaz ayırma kolonuna bağladınız mı?		
9. Solventli ayırma kolonunun altından buhar girişini bağladınız mı?		
10. Asetonitril ayrılma ünitesinin bağlantılarını yaptınız mı?		
11. Akış şemasını yazıcıda yazdırdınız mı?		
12. Akış şemasını rapor olarak teslim ettiniz mi?		

DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “**Hayır**” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “**Evet**” ise “Ölçme ve Değerlendirme”ye geçiniz.

ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Klorohidrin prosesinde elde edilmesi amaçlanan bileşik aşağıdakilerden hangisidir?
A) Hidroklorik asit
B) Hipokloröz asiti
C) Propilen klorohidrin
D) Propilen oksit
2. Propilen oksidin reaksiyon yatkınlığının fazla olmasının sebebi aşağıdakilerden hangisidir?
A) Elektronegatif oksijen atomu
B) Gergin karbon oksijen bağları
C) Elektron verici metil grubu
D) Hibrit yapısı
3. Peroksidasyon prosesinde aşağıdakilerden hangisi reaktan olarak kullanılmaz?
A) Etil benzen
B) İzobüten
C) Propilen
D) 1,4 Pentadien
4. Aşağıdaki katalizörlerden hangisi propilen oksit eldesinde kullanılır?
A) Molibden naftenat
B) Alüminyum oksit
C) Tri etil alüminyum (TEA)
D) Titanyum (III) klorür
5. Klorohidrin prosesinde propilen klorohidrin reaktöründe propilen diklorür oluşumunu minimum yapmak için nasıl bir tedbir alınır?
A) Reaktör sürekli soğutulur.
B) Katalizör miktarı artırılır.
C) Oluşan propilen diklorür sürekli ortamdan alınır.
D) Propilen diklorür sürekli reaktörden alınır.

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

6. Ticari amaçlı propilen glikol, propilen oksidin ile üretilir.
7. Propilen glikol, polieterik yapıdaki poliüretan köpüklerin yapımında girdidir.
8.; eczacılık ve ilaç endüstrisinde merhem, diş macunu imalatı ve kozmetikte dolgu maddesi olarak kullanılır.
9.; boyacılıkta, kumaş polyester ve lâstik sanayiinde, ayrıca korozyona karşı koruyucu olarak kullanılır.

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru “Modül Değerlendirme”ye geçiniz.

MODÜL DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Klorohidrin prosesinin en büyük dezavantajı aşağıdakilerden hangisidir?
A) Üretilen propilen oksidin kalitesinde yaşanan sorunlar
B) Fazla miktarda klor gazı sarfiyatı
C) Aşırı enerji sarfiyatı
D) Su sarfiyatının çok olması
2. Aşağıdakilerden hangisi akrolonitrilin özelliklerinden değildir?
A) Oldukça zehirlidir. C) Suda çözünmez.
B) Oda koşullarında sıvıdır. D) İki adet vinil gurubu içerir.
3. Polipropilen üretiminde katkı maddeleri üretimin hangi aşamasında eklenir?
A) Reaktörde C) Ekstrüzyon- paletleme aşamasında propan
B) II. Reaktörde D) Monomer saflaştırma aşamasında
4. Metanol-propilen prosesinde DME reaktörü için aşağıdakilerden hangisi yanlıştır?
A) İşlem sırasında reaktörde sürekli metanol DME ve su vardır.
B) DME ve su bu reaktörde meydana gelir.
C) İşlem sonunda reaktörde su ve DME kalması amaçlanır.
D) Metanol, DME ve su belli bir termodinamik dengeye gelince reaktör akımı metanol propilen reaktörüne verilir.

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

5. Propan prosesde ilk önce içinde sabit yataklı katalizör (platin veya alumina) bulunan reaktörüne verilir.
6. Propilen glikol doymamış poliester reçinelerinin üretiminde kullanılan birdir.
7. Propilen glikolün diğer bir kullanım alanındaüretimidir.
8. Propilen oksit organik asitlerle reaksiyona girerek oluşturur.
9. Nitril kauçuğunun özellikleri içermiş olduğuoranına bağlı olarak değişiklikler gösterir.
10.polipropilen türleri de enjeksiyon, şişirme ve kalıplamaya uygun polimerlerdir.

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki modüle geçmek için öğretmeninize başvurunuz.

CEVAP ANAHTARLARI

ÖĞRENME FAALİYETİ 1'İN CEVAP ANAHTARI

1	C
2	A
3	B
4	B
5	Propilen
6	% 4-7

ÖĞRENME FAALİYETİ 2'NİN CEVAP ANAHTARI

1	B
2	C
3	A
4	D
5	A
6	amorf
7	elverişlidir

ÖĞRENME FAALİYETİ 3'ÜN CEVAP ANAHTARI

1	A
2	C
3	A
4	D
5	A
6	naylon 66
7	nitril kauçuğunun

ÖĞRENME FAALİYETİ 4'ÜN CEVAP ANAHTARI

1	C
2	B
3	D
4	A
5	C
6	hidrasyonu
7	temel
8	Gliserin
9	Poliester reçine

MODÜL DEĞERLENDİRMENİN CEVAP ANAHTARI

1	B
2	C
3	C
4	D
5	Dehidrojenasyon
6	Kopolimeri
7	Polipropilen glikol
8	Glikol monoesterleri
9	Akrilonitril
10	Kopolimer

KAYNAKÇA

- BEŞERGİL Bilsen, **Ham Petrolden Petrokimyasallara El Kitabı**, Tükemat AŞ, İzmir, 2007.
- **DPT VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Petrokimya)**, Ankara, 1990.
- **DTP V. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu (petrokimya)**, Yayın No: DPT:2007 OİK :311, Ankara, 1985.
- EZDEŞİR Ayhan, Erol ERBAY, İSA TAŞKIRAN, M. Ali YAĞCI, Mehveş CÖBEK, Tülin BİLGİÇ, **Polimerler I**, Pagev Yayınları, İstanbul, 1999.
- SARVAN, H.Ömer, **Elastomer Teknolojisi-II**, Kauçuk Derneği Yayınları, Acar Matbaacılık, İstanbul, 2001.