

# PETROKİMYA PROSESLERİ

Petrokimya sanayinde tesisin büyüklüğüne göre aşağıdaki proseslerden biri veya bir çoğu yer alabilir. Ancak, bu proseslerin hepsinin tek bir tesiste bulunacak diye bir kural yoktur. Bir tesiste hangi proseslerim bulunacağı bir proses tasarımı konusudur.

- FCC/hidro kraking
- Buhar reforming (Piroliz)
- İzomerizasyon
- Reforming
- Alkilasyon/transalkilasyon
- Polimerizasyon
- Hidrodealkilasyon
- Hidrojenasyon/dehidrojenasyon
- Disproporsiyon
- Oksidasyon/epoksidasyon
- Holojenizasyon
- Sülfürizasyon/desülfürizasyon
- Aminasyon
- Esterifikasyon

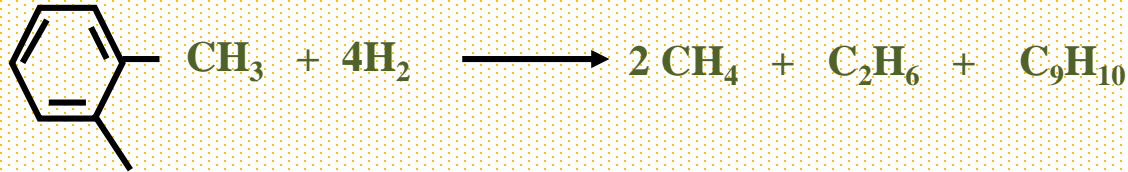
## KRAKING

Kraking bilindiği gibi bir molekülüm ısı/katalitik/hidrojen atmosferinde küçük moleküllere parçalanma işlemidir. Krakik işlemi katalitik akışkan yatak sisteminde oluyorsa buna FCC denmektedir. Sacade ısı yapılsa kraking, hidrojen atmosferinde yapılsa hidrokraking ve katalizörlü ortamda yapılsa katalitik kraking denmektedir.

### Hidrokraking Tepkimesi :



Parafinler



Katalitik kraking prosesi Al-Si (amorf) ve zeolit içeren katalizörlerle  $T = 450 - 500$  °C ve  $P = 0.5 - 1.5$  atmosferde yapılabilir.

Katalizörün koklaşmasını engellemek için proses toz halinde katalizörün akışkan yatak ortamda gerçekleştirilir. Bunun için özel bir **REAKTÖR-REJENERATÖR** sistemi kullanılarak oluşan kokun sürekli olarak oksidatif rejenerasyonu yapılmış olur.

# REFORMING

Öncelikle reforming prosesleri yalnız benzinlerin oktan sayısını yükseltmek amacıyla kullanılırken son yıllarda bu prosesler çoğunlukla naftadan C6-C8 aromatik hidrokarbonların üretimi için önemli oranda kullanılmaktadır. Yüksek oktanlı benzinlerin üretilmesi için petrolun ağır benzin fraksiyonları kullanılır. Burada benzinin oktan sayısı 35 – 40 dan 80-90 a kadar artabilir.

Katalitik riforming prosesleri çift fonksiyonlu katalizörler kullanılmaktadır:

- Parafinlerin dehidrosiklizasyonu
- Naftenlerin dehidrojenasyonu
- Naftenlerin izomerizasyonu

Reforming proseslerinde en önemli katalizör H-Pt katalizörüdür (Platforming). Son zamanlarda asit yüzeyleri olan taşıyıcı yüzeyine Pt ve Re kaplanmış katalizörler kullanılmaktadır (Reniforming).

Katalitik reforming prosesinin koşulları:

$$T = 470 - 540 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P = 20 - 50 \text{ atm}$$

$$\text{Geri besleme gazı/Hammadde oranı (molce)} = 5 - 7.5$$

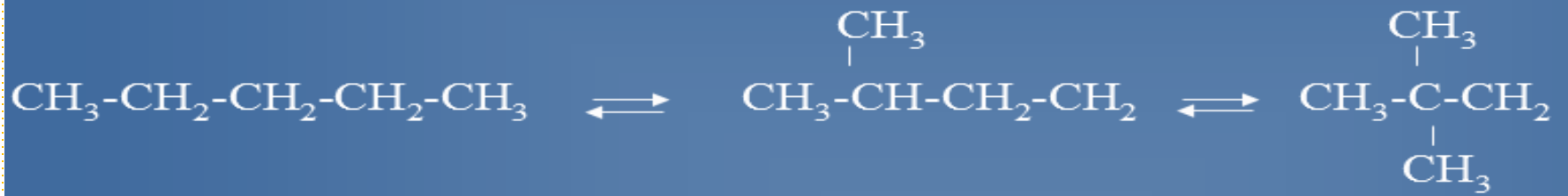
$$\text{Katalizör yüzeyinde Pt miktarı} = \% 0.5$$

Riforming proseslerinde kullanılan Pt katalizörleri kükürtlü bileşiklerle çok çabuk zehirlenirler. Bu nedenle hammaddelerde olan kükürtlü bileşikler kükürten korkmayan (devamlı) katalizörler üzerinde (Co, W veya Mo' in oksitleri veya sülfidleri) hidrotemizlenirler (hidroarıtma).



# İZOMERİZASYON

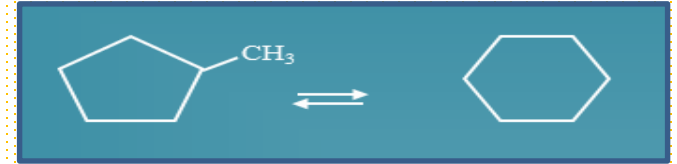
İzomerizasyon, bir molekülün diğer izomerlerini üretmek için yapılan işlemdir. İzomerizasyon petrol rafinasyonunda benzinin oktan sayısını artırmak için yapılmaktadır. İzoparafinlerin oktan sayıları normal parafinlerden daha yüksek olduğundan izomerizasyon prosesinden geçirilmektedir. Parafinlerin izomerizasyonu i-bütan ve i-pentanın üretilmesi için ek bir kaynaktır. Parafinlerin izomerizasyon reaksiyonları tersinir tepkimelerdir. Proses iyon mekanizmasıyla oluşur



Proses de parafinlerin dehidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarını engellemek için proses 2-4 MPa hidrojen basıncı altında işletilir. n-pentanının bir defalık dönüşümü: %50-60 i-pentana göre toplam verimlilik : %90.

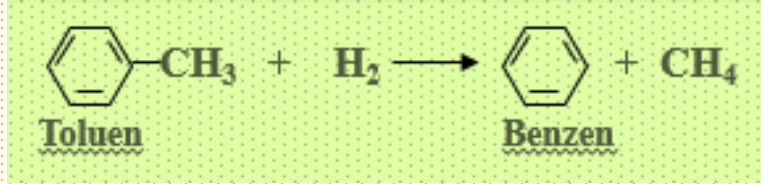
## Katalizörler :

- Standard Pt/yüksek klor içerikli klorlanmış alumina
- Pt/zeolit katalizörü
- Asidik katalizörler  $\text{AlCl}_3$  (T= 80-120 °C)
- Çift fonksiyonlu katalizörler.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al-Si veya zeolit üzerine impregne edilmiş Pt veya Pd katalizörlerdir (T= 350-450°C)



## HİDRODEALKİLASYON

Hidrodealkilasyon, üzerinde alkil grubu bağlı bir molekülden hidrojen atmosferinde bu grubun uzaklaştırılarak yerine hidrojen bağlanması reaksiyonudur.



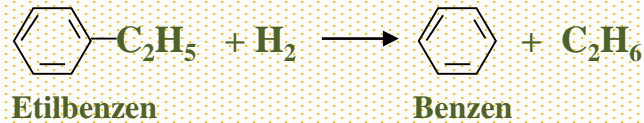
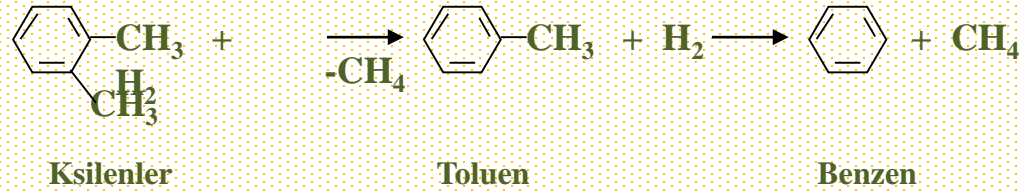
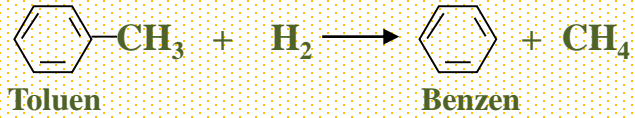
Hidrodealkilasyon proseslerinde toluen yerine piroliz sıvı ürünlerinin BTX fraksiyonunun kullanılması ekonomik açıdan daha önemlidir. Hidrodealkilasyon ısıl ve katalitik olmak üzere iki prosesle yapılabilmektedir. Isıl ve katalitik her iki proses de ekzotermiktir.

**Isıl hidrodealkilasyon :** Katalizör kullanmadan iki ardışık adyabatik, karıştırmalı ve piston akışlı reaktörlerde 700 – 725 °C sıcaklıkta ve P=2.5 – 3 MPa hidrojen basıncında yapılan hidrodealkilasyondur. **Avantajı**, prosesin en önemli avantajı reaksiyonun katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmesidir. **Dezavantajı** ise katalitik prosese göre ~100 °C daha yüksek sıcaklıkta (600 – 650 °C yerine 700 – 725 °C ) yapılması, daha fazla hidrojen masrafı (özellikle de aromatik olmayan hidrokarbonların daha derin hidrokraking olması nedeniyle), Naftalin gibi daha ağır çok halkalı aromatik hidrokarbonların oluşması ve dolayısıyla proses seçimliliğinin düşük olması (%94 – 95, katalitik prosesinde seçimlilik %98-99), prosten alınan gaz ürünlerde C1/C2-C4 oranının yüksek olması ve hidrodealkilasyon reaktörü için uygun malzeme seçimindeki zorluklardır

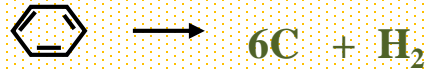
**Katalitik Hidrodealkilasyon** : Katalitik hidrodealkilasyon prosesinde hidrodealkilasyon, katalizör ortamında yapılmaktadır. Katalitik hidrodealkilasyon prosesleri için çeşitli katalizörler araştırılmasına rağmen sanayide yalnızca yüksek sıcaklıkta çalışan (600 – 650 °C) modifiye edilmiş  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  tipi katalizör kullanılmaktadır. Katalitik prosesde  $P= 5.5 - 6$  MPa,  $\text{H}_2/\text{hammadde mol oranı} = 4\text{-}5/1$  gibidir.

**Katalitik prosesin avantajları**, seçimlilik yüksektir (%98-99), ısı prosesine göre  $\sim 100$  °C daha düşük sıcaklıkta (700 – 725 °C yerine 600 – 650 °C ) yapılması ve hidrodealkilasyon reaktörü için uygun malzeme seçimi kolaydır. **Katalitik prosesin esas dezavantajı** proste katalizör kullanılması, katalizörün 4-6 ayda bir kok yakılması için oksidatif rejenerasyona tabi tutulmasıdır. Ayrıca, koklaşmayı önlemek için yüksek basınç ( $P= 5.5 - 6$  Mpa) uygulanmaktadır.

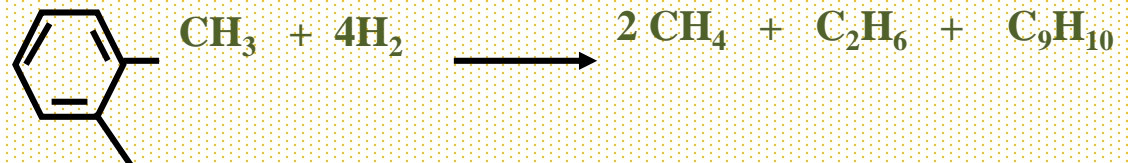
# Hidrodealkilasyon Tepkimeleri :



**Yan Tepkimeler :**



**Parafinler**



**Not:** *Bu ders notlarının hazırlanmasında aşağıdaki kaynaklardan yararlanılmış olup ticari bir amaç gütmemektedir. Ticari olarak kullanılamaz.*

1. Aral Olcay, Kimyasal Teknolojiler, Gazi Kitapevi, Ankara, 1998.
2. Tchobanoglous, George, Kreith, Frank, Handbook of Solid Waste Management, 2002, McGraw-Hill Profession Publishing.
3. Moulijn, J.A., Makkee, M., Van Diepen, A., Chemical Process Technology, John Wiley & Sons, 2005.
4. Hengstebeck, R.J., Petroleum Processing, McGraw-Hill Book Company, Inc.
5. Chernyky, S.P., New Organic Synthesis Processes, Mir Publishers, Moskow, 1991.
6. Archis W. Culp, Jr., , 1991, Principles of Energy Conversion, Mc Graw-Hill
7. Gerard M. Crawley, Energy, Macmillan Publishing, 1975
8. Johannes Jensen, Bent Sorensen, Fundamentals of Energy Storage, John Wiley & Sons, 1983
9. N. Berkowitz, Academic Press, An Introduction to Coal Technology, 1979