

# Bölüm 3

# RAFİNASYON PROSESLERİ

Rafinasyon işlemi, çoğu kimyasal prosese göre daha düşük maliyetlidir. Ham petrol fiyatı, 2007 yılı hariç esasına göre daha düşüktürken, Körfez Savaşı ve ABD'nin Irak'ı işgali ile dünyadaki siyasi ve politik gerginliklerden dolayı yükselmiş ve yükselmeye devam etmektedir. Ham petrol fiyatları, OPEC (The organization of Petroleum Exporting Countries; petrol ihraç eden ülkeler Birliği) tarafından belirlenmektedir.

Rafinasyon yatırımlarının maliyeti, kimyasal endüstrideki diğer evrelere göre daha düşüktür.

Rafinasyon işlemi, başlıca önemli iki aşamayı içerir:

- i. Ayırma prosesleri
- ii. Dönüşüm prosesleri

özellikle (ii) alanında, literatüre geçen ve çoğu patentli olan yüzlerce proses vardır.

Daha önceki rafinasyon proseslerinde, ayrılmış petrol ürünlerinin satılabilir fraksiyonlara dönüştürülmesi çeşitli destilasyon işlemleri ile yapılmaktaydı.

Ayırma işleminden sonra elde edilen ürünün kalite ve saflığını arttırmak için, bazı kimyasal ve ısı işlemler yapılmaktaydı.

1912 yılında, benzine olan talebin hızla artmaya başlaması; istenmeyen petrol atıklarının ısı ve basınç altında (kraking işlemi; büyük moleküllerin daha küçük moleküllere dönüştürülmesi işlemi) benzine dönüştürülmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır.

Kraking olarak bilinen bu proses, basınç altında damıtmayı gerektirir. Bu proseste, üstün özellikte benzin elde edilir, çünkü ortamda daha çok olefin ve dallanmış zincirli hidrokarbonlar bulunur.

Bu proses, çeşitli aktif katalizörler kullanılarak geliştirilmiş ve günümüzde de en önemli kimyasal proses olarak kullanılmaya devam edilmektedir. Diğer kimyasal dönüşümler ise daha küçük ölçekli olarak kullanılmaktadır. Bunların arasında; alkilleme, izomerleşme, hidrojenleme, polimerleşme, reforming ve dehidrojenasyon reaksiyonları yer almaktadır.

Başlangıçta, silindirik şeklindeki altın ısıtmalı kazanlar; yüksek uçuculuğu olan bileşenlerin ayrılması için

destilasyon ünitesi olarak, süreksiz proses (batch process) şeklinde kullanılmıştır.

Günümüzde, boru veya tüp tipi (boru içinden ısıtılmış yağ geçirilerek damıtma işlemi yapılır) sürekli destilasyon ünitelerinin kullanılmaya başlaması ile, gaz ve asfalt arasındaki pek çok fraksiyonun pratik olarak ayrılması mümkün olmuştur.

### 3.1. Enerji Değişimleri

Yıllardır, petrol rafinasyonunda enerji giderleri en önemli işletme maliyeti olmuştur. Isının dönüşürülmesi konusunda yapılan çalışmalardaki yoğunlaşma dikkat çekmektedir.

Gittikçe büyüyen petrol endüstrisinde; akış, ısı transferi, petrol fraksiyonlarının özellikleri gibi konularda dikkatli çalışmaların yapılması büyük önem taşımaktadır. Bu endüstri, oldukça fazla bilimsel veri üretmiş ve sonuçları bilimsel anlamda bilim adamlarının görüşlerine sunulmuştur. Rafinasyon endüstrisinde ilk yapılanlar, alet ve cihazlar ile kontrol sistemlerinin oluşturulmasıdır. Günümüzde bütün sistem, bilgisayar ile kontrol edilmektedir.

### 3.2. Ayırma Prosesleri

Petrol rafinasyonunda kullanılan "ünit operasyonlar" yoni fiziksel işlemler, basit gibi görünse de birbirleriyle olan bağlantı ve ilgileri sebebiyle daha karmaşık olabilmektedir.

Büyük üniteler genellikle damıtma kazanlarından oluşur. Ham petrol damıtma üniteleri; ısı değıştirmeceleri,

fırın, fraksiyonlama kuleleri, buhar sıyırıcılar (steam strippers), soğutucular, kondensörler (geri soğutucu) ve bunlarla ilgili yardımcı malzemeleri içerir.

Kafinosyon üniteleri genellikle; ürün ve fraksiyonların geçici olarak depolandığı Çalışma tankları, renk giderme ve istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan "etkileştirme tankları", harmanlama ve karıştırma tankları, ham madde nin alınması ve depolanması amacıyla kullanılan "depolama tankları", buhar geri-kazanma sistemi, boşaltma ve yangın kontrol sistemleri ve yardımcı ekipmanlarını içerir. Ayrıca, su buharı üretimini için, buhar jeneratörü ve aydınlatma ve elektrik için elektrik üretim sistemi ilave edilir.

Bütün sistem, gerekli ölçüm ve kontrollerin yapıldığı, modern cihaz ve bilgisayarlar ile donatılmış "kontrol odalarından" yönetilir.

petrol rafinasyonunun her basamağını sıkı bir kontrol altında tutmak için; ısı, enerji ve kütle dengeleri büyük önem taşır.

### 3.2.1. Ayırma proseslerinde uygulanan ünit operasyonlar

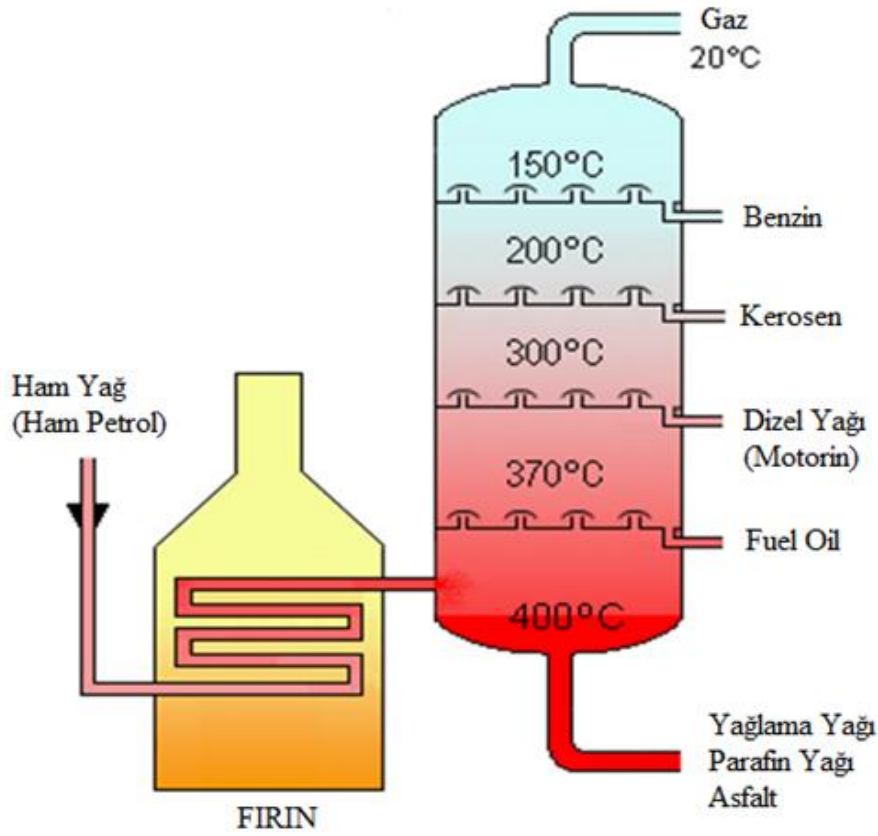
A. Akışkan akışı: petrol ve su arasında iki önemli fark vardır; petrolün viskozitesi geniş bir alanda sıcaklıkla değişir ve ısıya karşı duyarlıdır. Bu sebeple, beklenmeyen durumlara izin verilmemelidir çünkü yangın ve patlamalar ortaya çıkabilir.

B. Isı transferi: ısı transferi problemlerinin çözümü oldukça zordur. Genellikle, karmaşık ampirik denklemlerden oluşur. En önemli değişken, ısı transfer katsayısıdır. Bu, kirlenmeden dolayı günlük olarak değişebilir. Ayrıca, soğutma kuleleri zamanla etkinliğini kaybedebilir. Bütün bu olumsuzların sürekli olarak denetlenmesi ve giderilmesi gerekir. Günümüzde modern işletmelerde bu problemler bilgisayar desteği ile çözülmektedir.

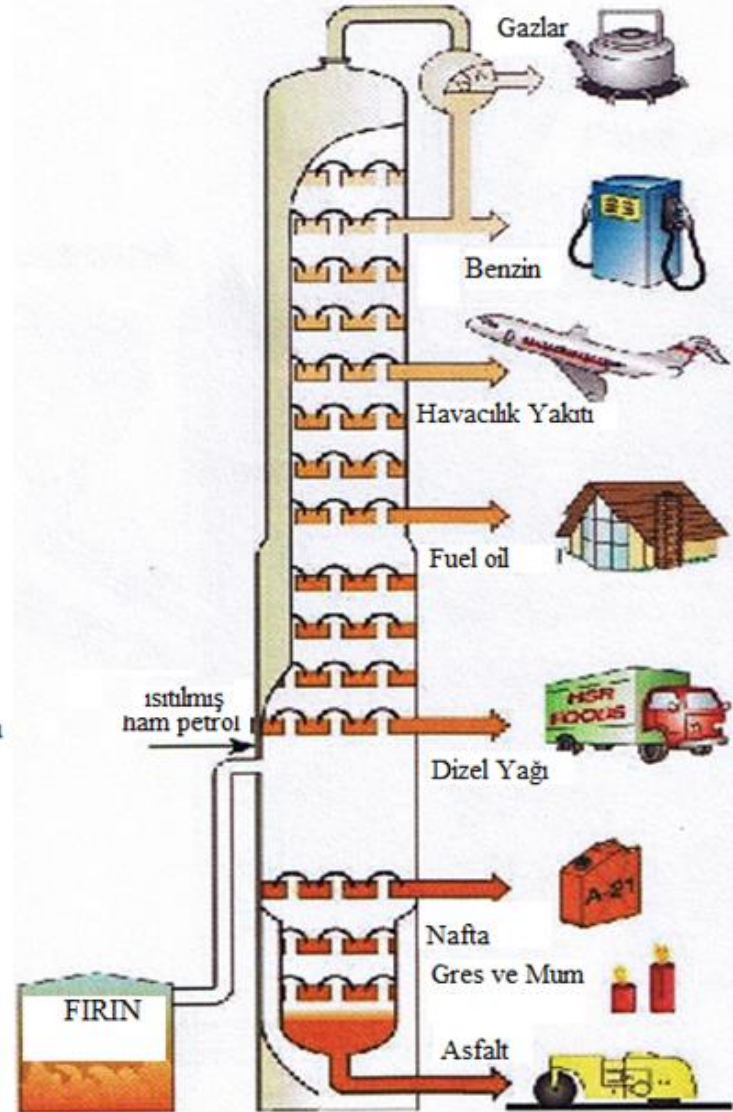
C. Destilasyon : En önemli temel fiziksel değişimler arasında yer alır. Bu işlemde ayırma, ortamda bulunan bileşenlerin uçuculuk farkını temel alır, yani daha uçucu hafif bileşen ile daha az uçucu olan ağır bileşeni birbirinden ayırır.

Geçmişte endüstri ve üniversitelerde uygulanan gelişigüzel çalışmalar, modelleme ve optimizasyon ile modern hale getirilmiştir.

Günümüzde uygulanan sistemlerde, ham petrol bir fırın içine yerleştirilmiş boru sistemi üzerinden geçilerek pompalanır, borudan çıkan kaynamış iki fazlı (kızgın buhar-sıvı) karışımı, bir fraksiyonlama kolonuna gönderilir. Kolonun kesitli noktalarından farklı kaynama noktasına sahip fraksiyonlar çekilir. Kolonun en alt tabakasında kalan atık, vakum veya su buharı destilasyonuna sokulur. Bölüm 1. Şekil 1.2.'de ham petrolün kesitli fraksiyonlara ayrılmasının ve bunların her birine uygulanan ikincil işlemlerin uygulaması gösterilmiştir.



## Ham petrol rafinasyonu- fraksiyonlu destilasyon



# HAM PETROL FRAKSİYONLU DESTİLASYON ÜRÜNLERİ

Hidrokarbon	Petrol Ürünü
Metan	CH <sub>4</sub>
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Bütan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Hekzan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
Oktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
Dekan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
Andekan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
Dodekan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
Tridekan	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
Tetradekan	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>
Pentadekan	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>
Hekzadekan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
Heptadekan	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>
Oktadekan	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>
Nonadekan	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>
Eikosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>

**Doğal Gaz**: Metan, Etan  
**LPG**: Propan, Bütan  
**Petrol Eteri**: Pentan, Hekzan, Heptan  
**Benzin**: Oktan, Nonan, Dekan  
**Kerosin**: Andekan, Dodekan, Tridekan, Tetradekan  
**Dizel yakıt**: Heptadekan, Oktadekan (Yağlı yağ)  
**Petrolatum (vazelin)**: Nonadekan, Eikosan

Kaynama Noktası Aralığı (°C)	Karbon Atomu Sayısı	Kullanım Alanı
20'nin altında	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Doğal gaz, LPG, petrokimyasallar
20-60	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	etrol eteri, çözücüler
60-100	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	Ligroin, çözücüler
40-200	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	Benzin
175-325	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kerosen ve jet yakıtı
250-400	C <sub>12</sub> ve daha fazla	Gaz yağı, yakıt ve mazot
Uçucu olmayan sıvılar	C <sub>12</sub> ve daha fazla	Parafin mumları, asfalt ve katran

Holum, J.R. Elements of General, Organic, and Biological Chemistry, 9th ed., Wiley: New York, 1995.

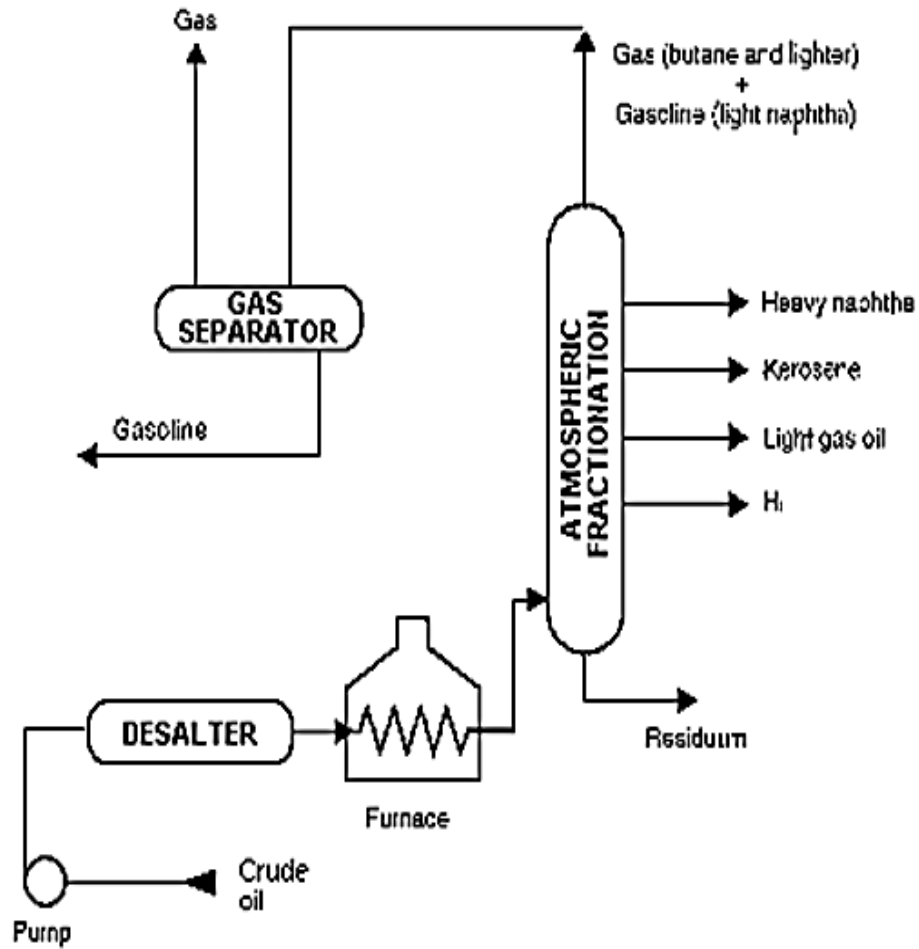
Ham petrol kolonundan, yan tarafına yerleştirilen kolonlardan hafif arzu edilmeyen bileşenle çekilir (küçük buhar sıyırıcı yardımcı kuleler kullanılarak) Bu kulelerde çeşitli dolgu maddeleri kullanılır. Günümüzde, bu kulelerde etkileşme maddesi olarak özel olarak yapılmış, buhar-sıvı etkileşmesinin artmasıyla oluşacak basınç düşmesini azaltacak tepsiiler kullanılmıştır.

uçuculuk farkı, ayrılmak için küçük olan bileşenler oldukça büyük kuleler kullanılarak basit destilasyon yöntemi ile ayrılır.

Destilasyonun pek çok uygulamalarında, petrol bileşenleri uçuculuk farkına göre ayırmak pratik olmayabilir, bu durumda bir gözücünün ve anorganik madde katılmasıyla bileşenlerden birinin uçuculuğunun azaltılması (baskılanması) sağlanır. Yani, uçuculuğu daha az olan bir gözücü katılır. Bu işleme "ekstraktif destilasyon" adı verilir. Bütanlerin bütanlardan ayrılmasında "ekstraktant" olarak furfural kullanılması buna örnektir.

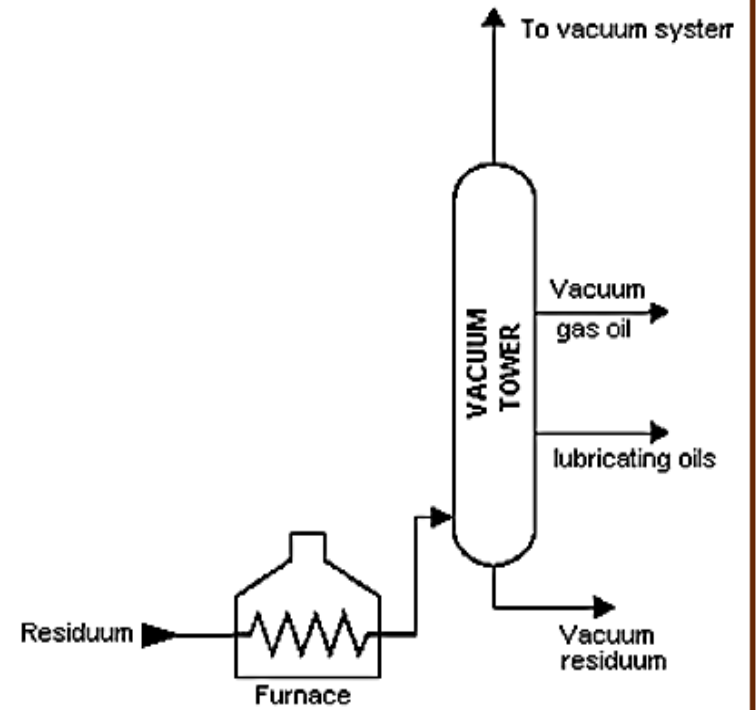
Atmosferik ve vakum destilasyonu için tipik şekiller Şekil 3.2 (a)'da verilmiştir.

## ATMOSFERİK DESTİLASYON



(a)

## VAKUM DESTİLASYONU



(b)

Şekil 3.2. Atmosferik (a) ve vakum destilasyonu (b) prosesleri

Sisteme uçuculuğu daha yüksek olan bir bileşen katılmasıyla yapılan ayırma işlemi "azeotropik destilasyon" olarak adlandırılır. Metil etil keton kullanılarak, toluenin çok saf olarak ayrılması, benzen kullanılarak %95 alkol içeren gözetiden susuz (anh. drous alcohol) alkol elde edilmesi buna örnektir.

4. Absorpsiyon: Genel olarak, yüksek kaynayan bileşenleri gazlardan ayırmada kullanılır. Islak gazlardan doğal benzinin absorplanması için gaz yağı gibi doğal petrol ürünleri kullanılır. Gaz depolama tanklarından güneş enerjisi ile ısıtılarak salınan gazlar da absorpsiyon için kullanılmaktadır. Gaz yağının absorpladığı hafif hidrokarbonları almak ve absorpsiyon kapasitesini artırmak için genellikle buhar sınırlayıcılar kullanılır.

D. Adsorpsiyon: Absorpsiyon prosesine benzer şekilde, gazlardan ağır bileşenlerin geri kazanılmasında kullanılır. Bu amaçla, adsorbent olarak aktiflenmiş kömür ve moleküler elekler kullanılır. Moleküler elekler, ayrılacak maddenin molekül kütlesine ve şekline uygun olacak şekilde seçilmelidir.