

# Bölüm 3

# RAFİNASYON PROSESLERİ

Petrol rafinasyonu kraking proseslerinde, daha ağır ve yoğun destilasyon fraksiyonları (gaz yağları gibi) ve artıklardan, LPG ve benzin gibi daha hafif ürünler elde edilmektedir.

Çeşitli kraking yöntemleri vardır:

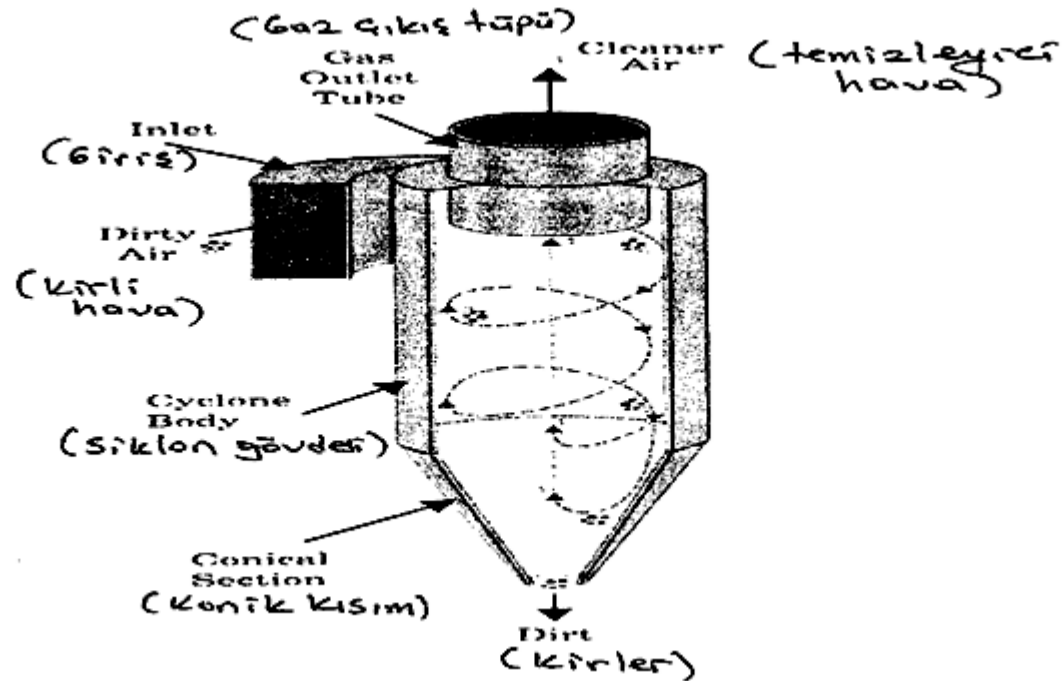
i. Fluid Catalytic Cracking (FCC) :  
(Akışkan katalitik kraking)

Bu yöntem ile, yüksek oranda benzin ve LPG elde edilir. En çok kullanılan proseslerden biridir. İlk kez 1942 yılında toz katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, düşük asitlik özelliğindeki toz alumina "akışkan yataklı reaktör" içinde değiştirilmiş bu katı parçacıklar üzerinden basınç uygulanarak ham petrol beslenmiştir.

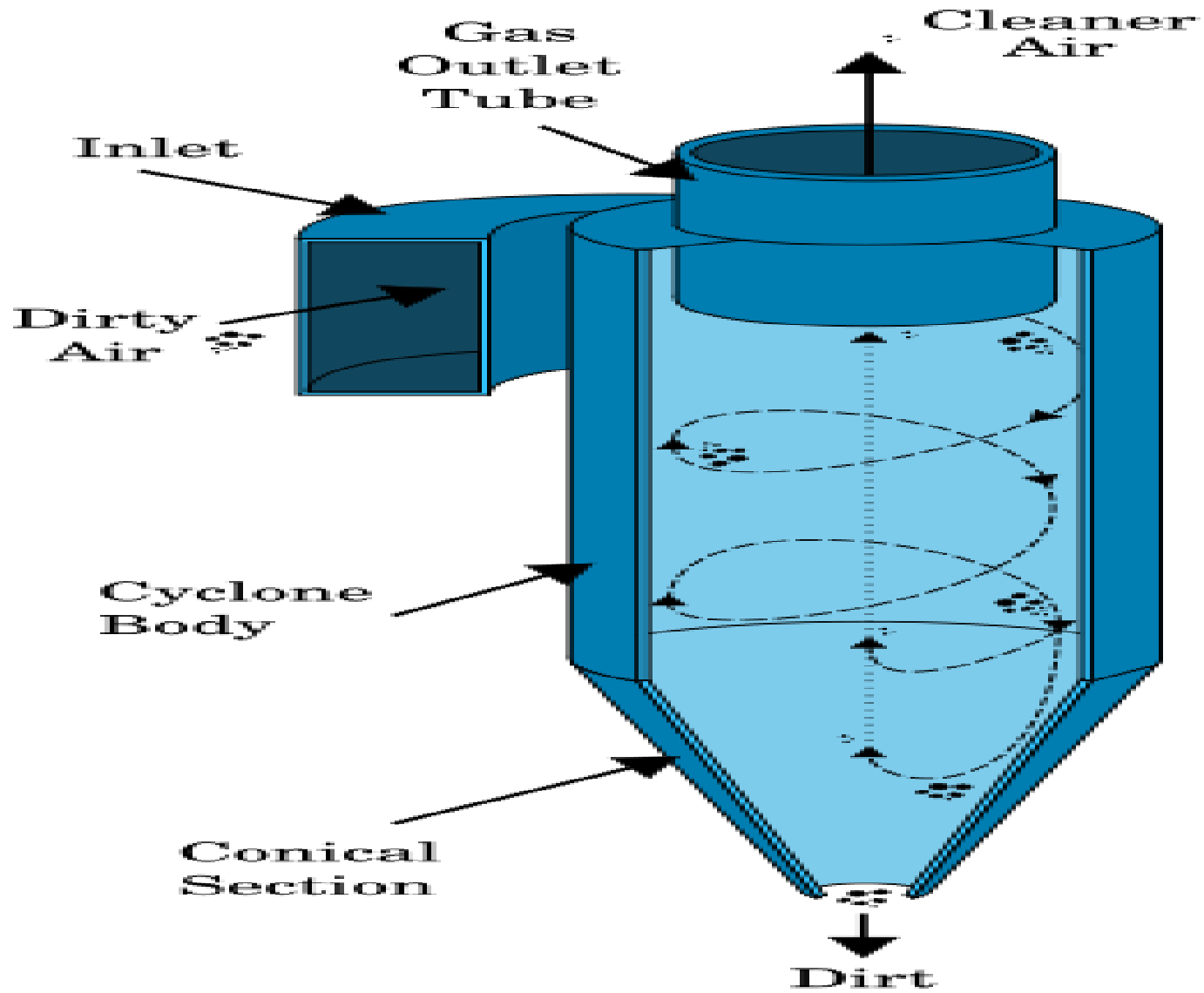
Yeni proseslerde alumina yerine çok daha etkin olan zeolit (hidratize alümina silikat mineralleri) -  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} - 2\text{H}_2\text{O}$  - bazlı katalizörler kullanılmaktadır. Prosesinde, "riser" denilen yukarı eğimli borular vardır bunlar çok kısa süreli katalizör ile temas eder. Ön ısıtma yapılmış ham petrol bu

borular ile sıcak katalizör (1230-1400°F = 665-760°C) üzerine spray şeklinde püskürtülür. Sıcak katalizör ham petrolü buharlaştırarak büyük molekülleri LPG, benzin ve dizel içeren daha küçük moleküllere parçalar. Katalizör - hidrokarbon karışımı "riser" ile bir kaç saniyede yukarı çıkar ve karışım siklonlarda ayrılır. Katalizörden ayrılmış serbest (\* Bir siklonun sematik gösterimi şekil 3.12'de verilmiştir).

ŞEKİL 3.12. Bir siklonun sematik gösterimi.



## Bir siklonun şematik gösterimi



hidrokarbonlar; fuel gaz, LPG, benzin, nafta, drael ve jet yakıtlarında kullanılan hafif yağlar ve ağır fuel öile ayrılmak üzere ana fraksiyonlama kolonuna gönderilir.

FCC ünitelerinde üretilen benzin, olefinik profilden dolayı daha yüksek oktan karakterine sahiptir, ancak diğer benzin bileşenlerine göre kimyasal olarak daha az kararlıdır.

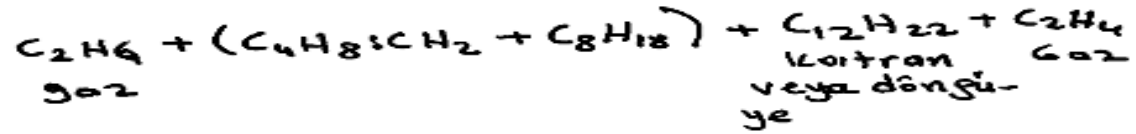
Benzin içindeki olefinler, benzin deposunda, enjektörlerde ve borularda polimerik madde ve gökelti oluşumuna sebep olur.

FCC, LPG'nin en önemli bileşenleri olan  $C_3-C_4$  hidrokarbonları ile polipropilen ve alkillemeye proseslerinde kullanılan izobütan kaynağıdır.

ii. Termal (Isıl) Krokmg : Çok ağır fraksiyonların ve artıkların daha hafif fraksiyonlara veya destilatlara dönüştürülmesi amacıyla yapılır. ürün aralığına göre iki şekilde uygulanır;  $750-900^{\circ}C$  veya üzerindeki yüksek sıcaklıklarda yapılan ve "buhar krokmg" veya piroliz olarak adlandırılan işlem ki, bunun sonucunda etilen gibi petrokimyasal endüstrisinde



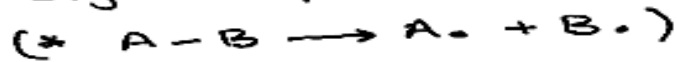
↓  
Polimerizasyon



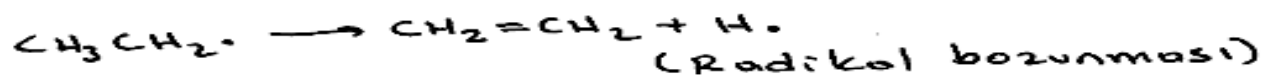
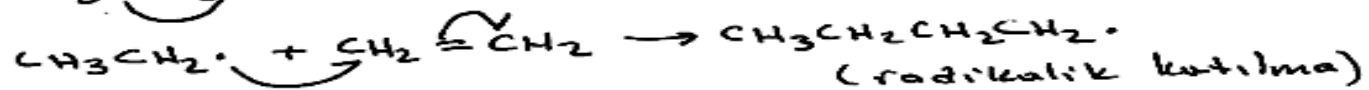
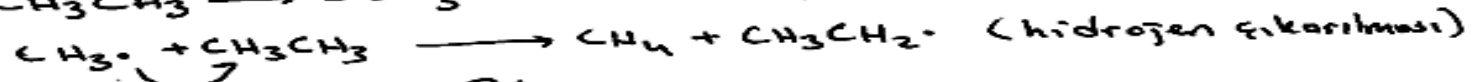
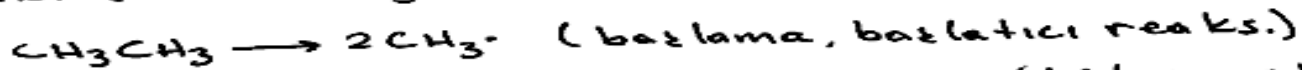
Bütün kraking reaksiyonları endotermiktir ve genellikle fazla enerji gerektirir. Reaksiyonlar oldukça karmaşık olduğundan, reaksiyon ısısını ( $\Delta H$ ) doğru olarak hesaplamak mümkün değildir.

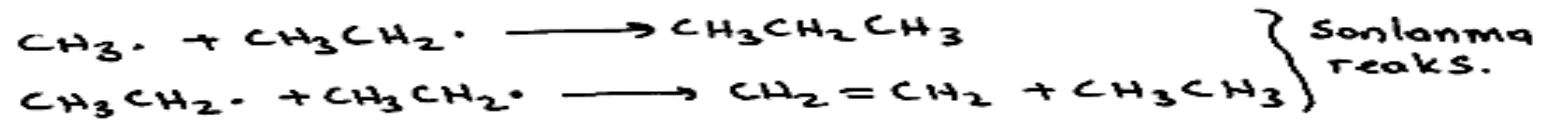
Egloff'a göre, kraking prosesi petrol endüstrisinde geliştirilen en büyük güçtür.

Termal kraking, oldukça yüksek sıcaklık ( $\sim 800^\circ C$ ) ve basınçlarda ( $\sim 700 kPa$ ) yapılır, ilk kez William Meriam Burton tarafından geliştirilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonların temeli "homolitik kırılma" ve toplam reaksiyon disproporsinasyondur.



Buher krakingi boyunca çok sayıda kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve çoğu serbest radikaller üzerinden yürür:





Termal kraking reaksiyonlarında, entropi ( $\Delta S^\circ$ ) entalpiden ( $\Delta H^\circ$ ) daha baskındır ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ )

C-C bağ ayırma enerjisi (375 kJ/mol) çok yüksek olmasına karşın (kraking reaksi. olduğca endotermiktir) oldukça yüksek sıcaklıklarla birlikte büyük moleküllerden fazla sayıda daha küçük moleküller meydana gelir bu  $\Delta S^\circ$ 'yi  $\Delta H^\circ$ 'den daha büyük yapar bu sayede kraking reaksiyonu tercih edilir.

Buhar kraking yönteminde, eten ve propen gibi hafif petrokimyasal ürünler elde edilir. Hammadde olarak, nafta gibi sıvı veya gaz zeklindeki hidrokarbonlar kullanılır. Hidrokarbon / buhar oranı, kraking yapılacak sıcaklığa ve fırında tutulma zamanına bağlıdır. Hammadde kaynağı hafif hidrokarbonlar olduğunda, (etan, LPG veya hafif naftalar) buhar içinde etilen, propilen ve bütadienden oluşan hafif hidrokarbonlar bulunur. Ağır hidrokarbon beslenğinde, aromatik hidrokarbonlar ile benzin ve fuel oili içeren hidrokarbonlarca zengin ürünler elde edilir.

Yüksek kraking sıcaklığında, eten ve benzen; düşük sıcaklıklarda oldukça fazla miktarlarda propan, C<sub>4</sub>-hidrokarbonlar ve sıvı ürünler elde edilir.

Ayrıca proses sonunda kokun yavaş bozunması ile reaktör duvarlarında karbon oluşur. Buhar kraking fırınları ancak bir kaç kaliteleştirilebilir. Çünkü, fırın içinde C<sub>1</sub>'den C<sub>10</sub> ve C<sub>12</sub>'e değişen sert katı tabaka oluşur. Bu tabakayı gidermek için "kok giderme işlemi" yapılır. Fırın içinden sıcak buhar veya buhar/hava karışımı geçirilir.

Katalitik krakingin termal krakinge üstünlükleri Sachanen tarafından vurgulanmıştır:

1. Daha seçimli bir kraking işlemi ve daha az sayıda son ürün,
2. Daha fazla olefin izomerizasyonu
3. Gift bağlarının daha kontrollü doyurulabilmesi,
4. Daha fazla aromatik bileşikler üretimi
5. Daha az diolefin üretimi
6. Daha ekonomik, satılabilir kok
7. Yüksek kükürt içerikli hammaddelere daha iyi uyum sağlaması.

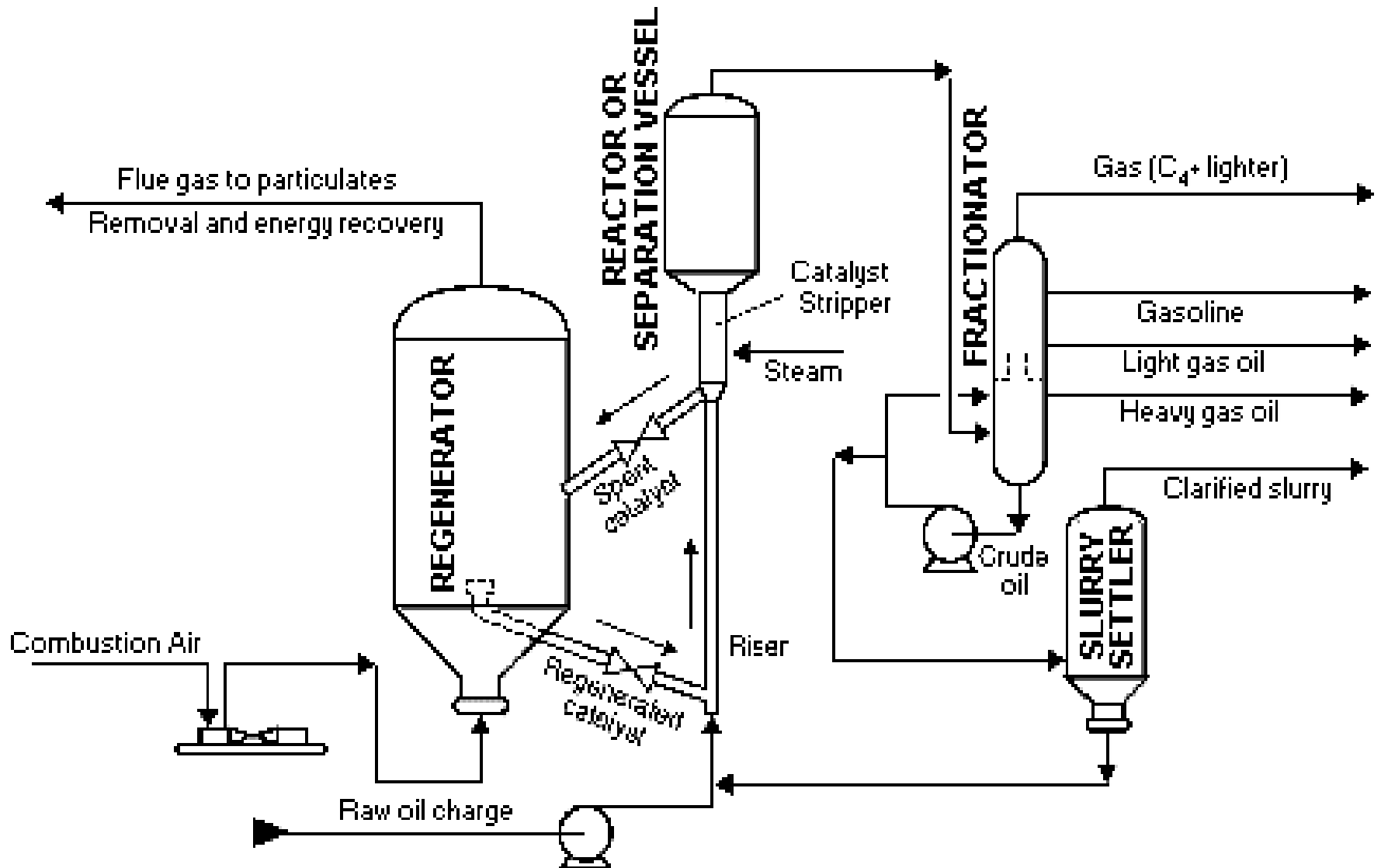
M.W. Kellogg Orthoflow ve yeni ultra-orthoflow akışkan kraking üniteleri FCC için örnektir. Bu üniteler, katalizör sıyırma ve katalizörün tek bir konvertörde sirkülasyonunu ve rejenerasyonu içerir (Şekil 3.8).

Reaktör bölümü, rejeneratörün üstüne yerleştirilmiştir. İki tarafında, katalizör sıyırma bölümü yer almıştır. Orthoflow tasarımı, katalizörün konvertör bölümleri arasından düzgün bir şekilde akmasını sağlar. Bu, boru dirsek ve kıvrımlarında karşılıklı erozyonu tamamen önler. Toz halindeki sentetik katalizörün konvertör içindeki akışı buhar ile sürdürülür, bu akışkan bir yatak oluşturur. Sirkülasyon, farklı derinliklerdeki katalizörü içeren sirkülasyon borularıyla sağlanır veya sürdürülür.

Operasyon sırasında; rejeneratörden çıkan sıcak katalizör, bağlantı vanalarının içinden geçerek rejeneratör-besleme yükselticiye girer. Besleme ve dağıtma akımı aynı anda uygulanarak katalizörle karışması sağlanır. Sıcak katalizörün saldığı ısı, petrolü buharlaştırır ve gerekli reaksiyon sıcaklığına çıkmasını sağlar.

"riser" denilen bu taşıyıcı veya yükleyici boruların reaktöre bağlantısı vardır; dispers faz veya yatağın yoğun kısımlardan bu bağlantı sağlanmıştır. (Şekil 3.13)

# FLUID CATALYTIC CRACKING.



Kraking ürünleri, su buharı ve inert ürünler, katalizörün yatağa geri düştüğü bir boşlukta ayrılır. Reaktörden çıkan ürünler, yukarı doğru yükselerek siklonlardan geçerek içinde kalmış olan katalizör artıklarından kurtulur. Kraking reaksiyonlarından artan katalizör reaktörden uzaklaştırılır, içinde kalmış olabilecek kraking ürünlerini almak için bir buhar-sıyırıcıya gönderilir. Sıyrılmış katalizör yatak içinde yoğun bir faz oluşturur, buradan katalizör rejeneratör ünitesine taşınır. Reaksiyon (boyunca) sırasında katalizör yatağının altında kalan kok yakılır (hava ile). Aşağı çıkan baca gazları, akışkan yatak içindeki boş (bağlantısız) alanlardan geçerek siklonlara girer. Baca gazları ya atmosfere bırakılır ya da su buharı elde etmek için kullanılan kazanlarda yakıt gazı amacıyla kullanılır.

Reaktörden çıkan ürünler, gaz, inert madde, benzin ve reaksiyona girmemiş petrolü içeren karmaşık bir karışımdan oluştuğundan mutlaka istenilen ürünlere ayrılması gerekir.

Reaktörden en başta çıkan buharlar, katolitik fraksiyonatörde ayrılır. Buradan ayrılan buhar, geri soğutucu ünitesinde işleme sokulur. Burada, yüksek buhar

basıncına sahip olan kararsız ham maddeler ile değerli benzin bileşenleri ayrılır. Bunların, geri kazanımı ve ayrımı absorpsiyon ve fraksiyonlama ünitelerinde yapılır.

Hafif Gevrim yağı olarak adlandırılan ve değerli bir ısıtma yağı olan ürün, ağır-gevrim yağının üstündeki bölümden çekilir, su buharı ile sıyrılır ve depolanır. Zengin yağ akımı (gaz ünitelerinden gelen), değerli hidrokarbon kaynağı veya fuel gaz olarak yararlanılmak üzere katalitik fraksiyonlama ünitesine geri gönderilir.

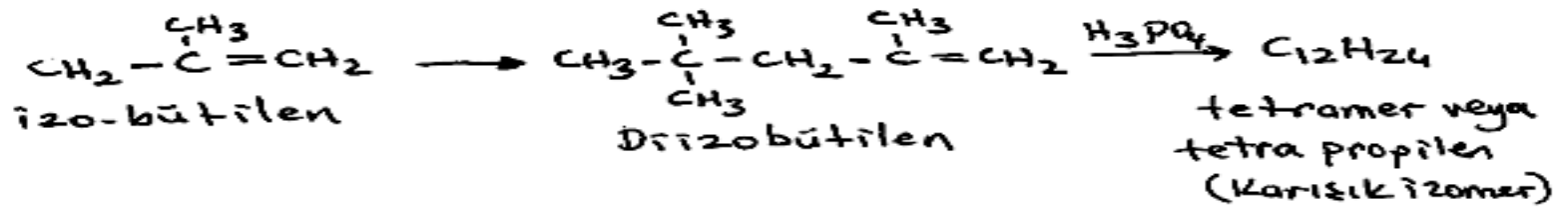
## 2. Polimerizasyon :

Polimerizasyon prosesleri; yan-ürün olarak ele geçen (krekling ile hidrokarbon gazlardan üretilen), yüksek oktanlı motorlar ve uçaklarda yakıt olarak ve diğer petrokimyasal madde dönüşümlerinde ham madde kaynağı olan sıvı hidrokarbonlara dönüştürme işlemlerinde uygulanır.

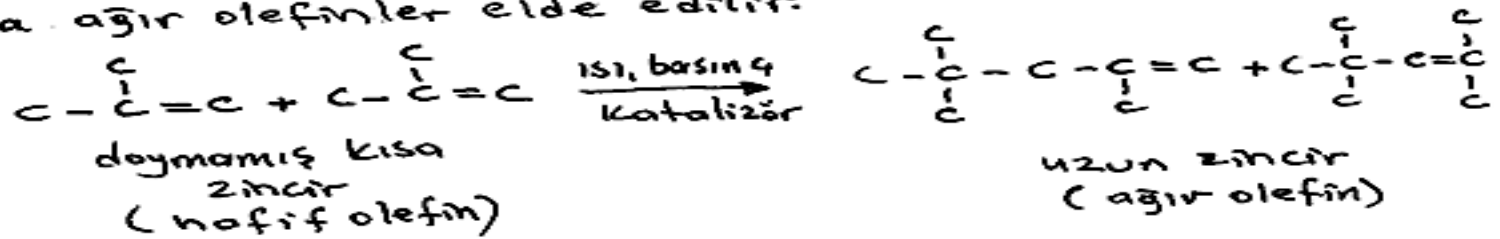
olefinik gazları, daha ağır fraksiyon haline getirmek için yapılan polimerizasyon işleminde bir araya gelen fraksiyonların doymamış olması gerekir.

Kraking ünitelerinden çıkan hidrokarbon gazları, özellikle de olefinler polimerizasyon için en önemli ham madde kaynağıdır.

Propilen, bütilen (normal ve izo-) gibi olefinler genellikle buhar fazında polimerize edilir.



Polimerizasyonda, hafif olefinlerin birbirine katılmasıyla ağır olefinler elde edilir.



Buhar fazı krakingi oldukça önemli miktarda doymamış gazlar oluşturur. Bundan dolayı, polimerizasyon üniteleri çok kez bu tip kraking ile birlikte çalışır. Küçük ünitelerde, iyi bir ısı kontrolü yapılmasındaki güçlük sebebiyle termal kraking sadece büyük kapasiteli üretimler için pratik olmaktadır. Ancak, katalitik kraking her iki proses için uygundur ve benzinin kalitesini artırmak için (Şekil 3.10) refer-

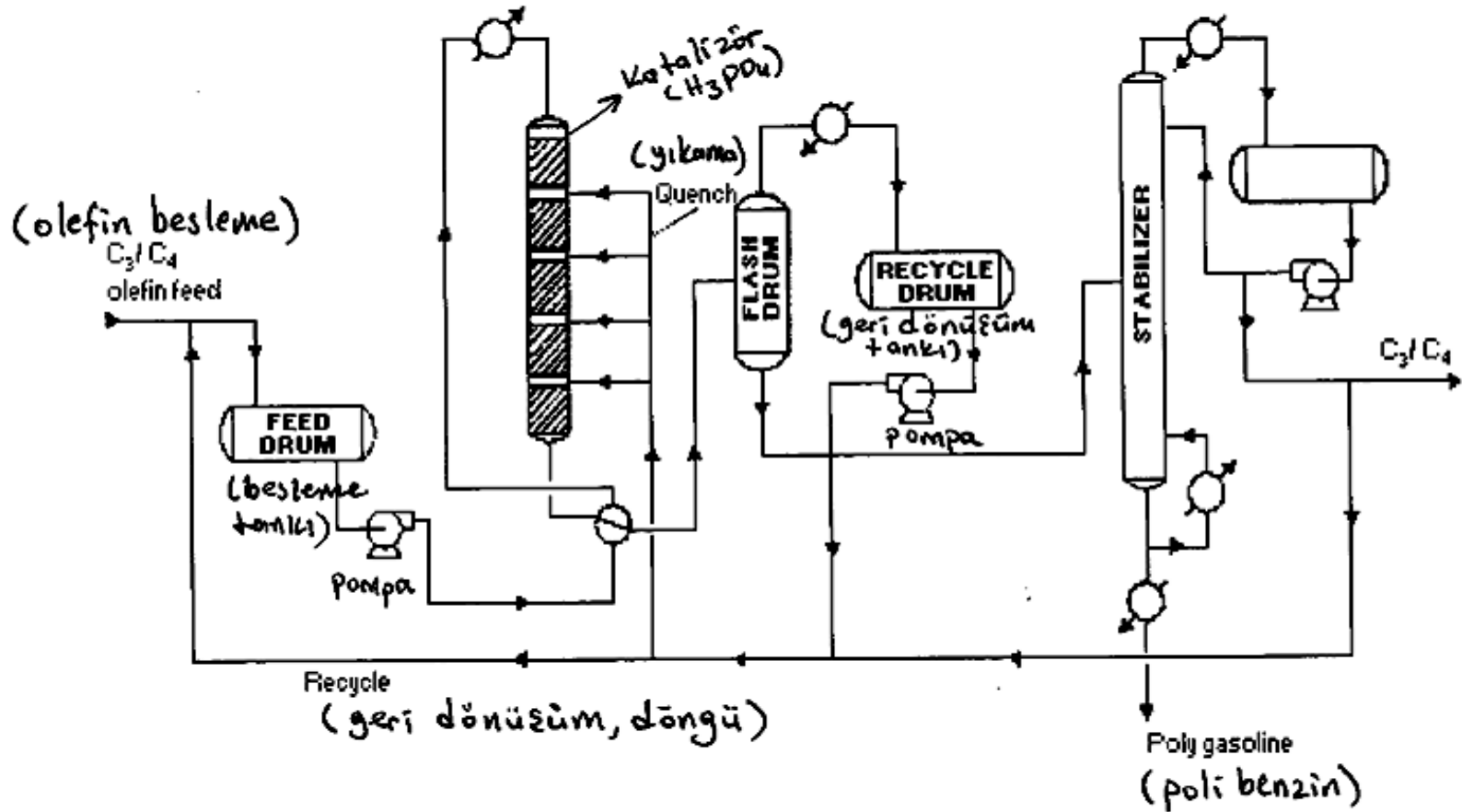
ming prosesi ile birleştirilebilir.

Polimerizasyon prosesinde (şekil 3.14) olefin içeren stok gőzeltiye, kőkőrt ve diğer istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak için 6n işlem yapılır. Katalitik proseste, polimerleşme reaksiyonunun geręekleřmesi için, olefin içeren stok gözelti ya katı  $H_3PO_4$  őrzerinden geçirilir ya da gözelti halindeki  $H_3PO_4$  içine g6nderilerek etkileştirilir. Geręekleřen polimerleşme reaksiyonları ekzotermiktir. Stok g6zelti reakt6re g6nderilmeden suyla soğutulur ve 200 psi ile 1200 psi basınc altında,  $300 - 450^\circ F$  ( $148,8 - 232,2^\circ C$ ) arasındaki sıcaklıklarda kontroll6 olarak reakt6re enjekte edilir.

Reakt6rden ayrılan reaksiyon őrnleri, stabilaz6re ve/veya fraksiyonlama sistemlerine g6nderilir. Burada, polimer benzin őrnunden reaksiyona girmemiş gazlar ayrılır.

petrol endőstrisinde polimerizasyon, benzin bileşenlerinin őrtilmesini g6sterir bundan dolayı őrnler "polimer benzin" terimiyle ifade edilir. Ayrıca, bir geğit monomer işermesinde şart değildir. Birbirine benzemeyen molekollerin oluşturduğu polimer "kopolimer"

# POLYMERIZATION PROCESS



ŞEKİL 3.14. Polimerizasyon süreci ile polimer benzin ürünlerinin elde edilmesinin basit akım-gizelgesi.

polimerleşme reaksiyonu ise "kopolimerizasyon" olarak adlandırılır. Gerçek anlamda polimerizasyon, dimer veya trimer (üç monomerin birbirine bağlanması) reaksiyon basamaklarını içerir. Ancak, petrokimyasal endüstrisinin rafinasyon kısmında, polimerizasyon; <sup>gereklisi olan</sup> yüksek molekül kütleli ürünlerin oluşmasına kadar (polietilen vb. gibi) sürdürülmesine izin verilen reaksiyonlar anlamında kullanılır.

### Gizelge 3.1. Polimerizasyon Prosesleri

<u>Hammadde</u>	<u>proses</u>	<u>tipik ürünler</u>	<u>Kullanım</u>
olefinler	Kraking birleştirme	Yüksek oktanlı nafta	--- Benzin harmanlama
		petrokimyasal hammadde	--- petrokimya- sallar
		sıvılaştırılmış petrol gazları	--- Depolama

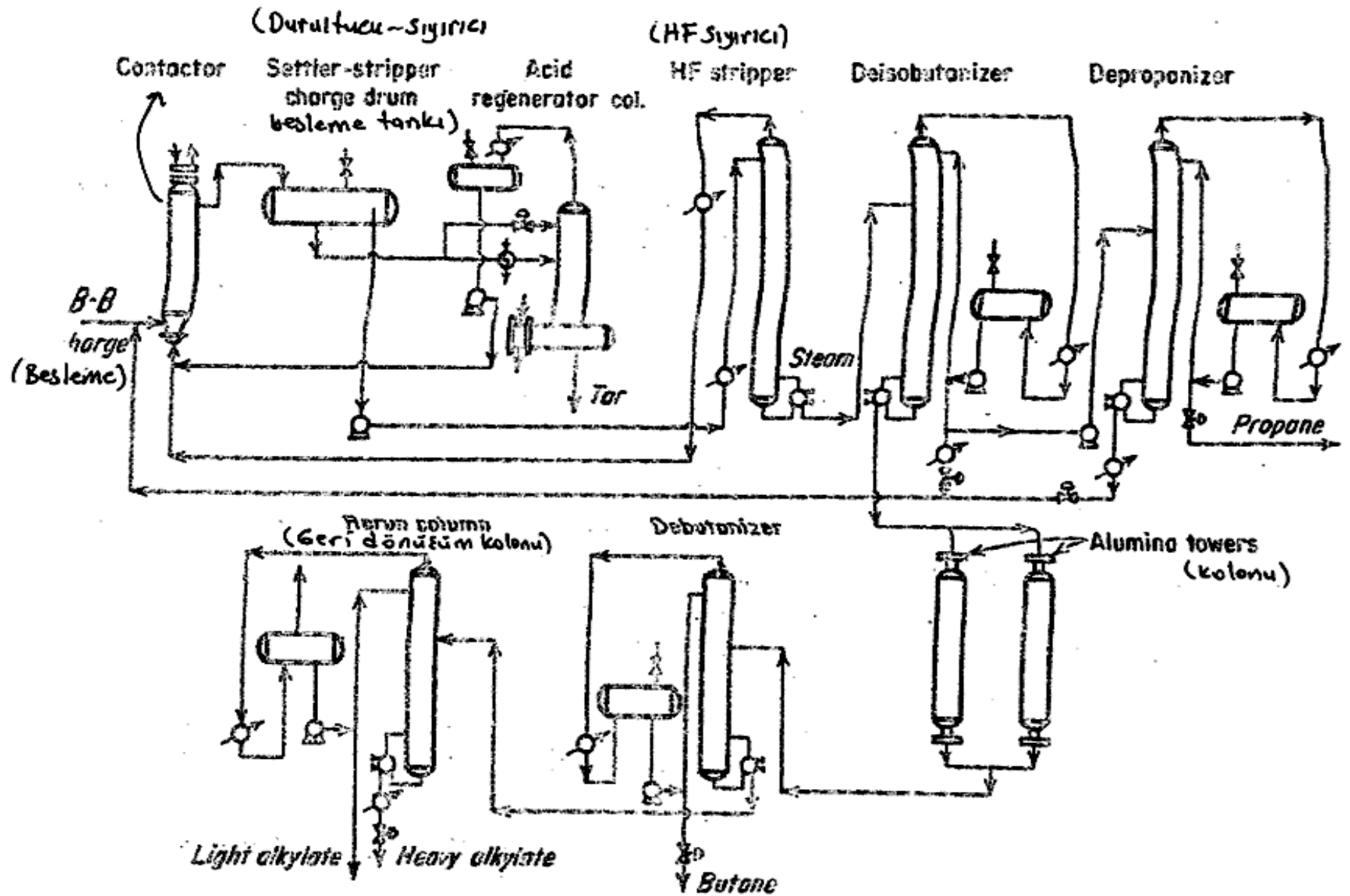
### 3. Alkilasyon

Alkilasyon, düşük molekül kütleli olefinlerin (başlıca propilen ve bütilen karışımı) izo-bütan ile  $H_2SO_4$  veya  $HF$  asit ortamındaki (katalizör) bağlanma reaksiyonudur. Alkilleme reaksiyonları ekzotermiktir ve temel olarak polimerleşme reaksiyonları ile aynıdır (benzer); arala-

rındaki fark yalnızca, alkilemede besleme yapılan stoğun bir kısmının doymamış olmasıdır. Bunun sonucu olarak oluşan üründe olefinler bulunmaz ve daha yüksek oktana oranına sahip olur. Bu yöntemler, reaktif izobütan tersiyer C atomunun propilen, bütilen ve amilen gibi olefinlerle kolay reaksiyon vermesi (reaktifliği) üzerine kurulmuştur.

Alkileme sonucunda oluşan ürünler "alkilat" olarak adlandırılır ve benzin aralığında destillenebilen dallanmış zincirli parafinik hidrokarbon (doymuş) karışımlarından oluşur. Bunlar, vuruntuya karşı koyma (anti knock) özellikleri ile, iyi/temiz yanmasından dolayı bazen hormonlama stoğu olarak kullanılır. Kullanılan alkilatların oktana sayısı bazen kullanılan olefinlere ve işletme (uygulama) koşullarına bağlıdır.

Alkilasyon, ticari skalada (ölçek) iki şekilde yapılmaktadır: i) Hidrojen florür, ii) Sülfürik asit  
ii) Hidroflorik asit alkileme süreci s swi HF ile universal oil products co. tarafından gerçekleştirilen alkilasyon süreci şekil 3.15'de görülmektedir. Süreçte, asit tekrar tekrar kullanılır bu sebeple atık asit problemi yoktur. Etkileşimin sağlandığı tankta (kontaktör) asit/hidrokarbon oranı 2:1'dir.



ŞEKİL 3.15. Flowchart for HF alkylation. (Universal Oil Products Co.)  
(HF alkilemesi için akım-çizelgesi)

Sıcaklık aralığı  $15 - 35^{\circ}\text{C}$  olduğu için soğutma gerektirmez. Primer alkilatın yeniden alkillenmesini minimuma indirmek için, bütlenlerin iki veya üç katı kadar fazla olacak kadar izo-bütan kullanılır.

Susuz HF kirlendiği zaman, ağır alkilat fraksiyonundan destilasyonla ayrılarak kolayca rejenere edilir. Reaktifleri, sulu fazla tutabilmek için sisteme yeterince basınç uygulanması gerekir. Korozyon azdır ve ayrılan izo-bütan tekrar sisteme verilerek (recycle) sirkülasyon sağlanır.

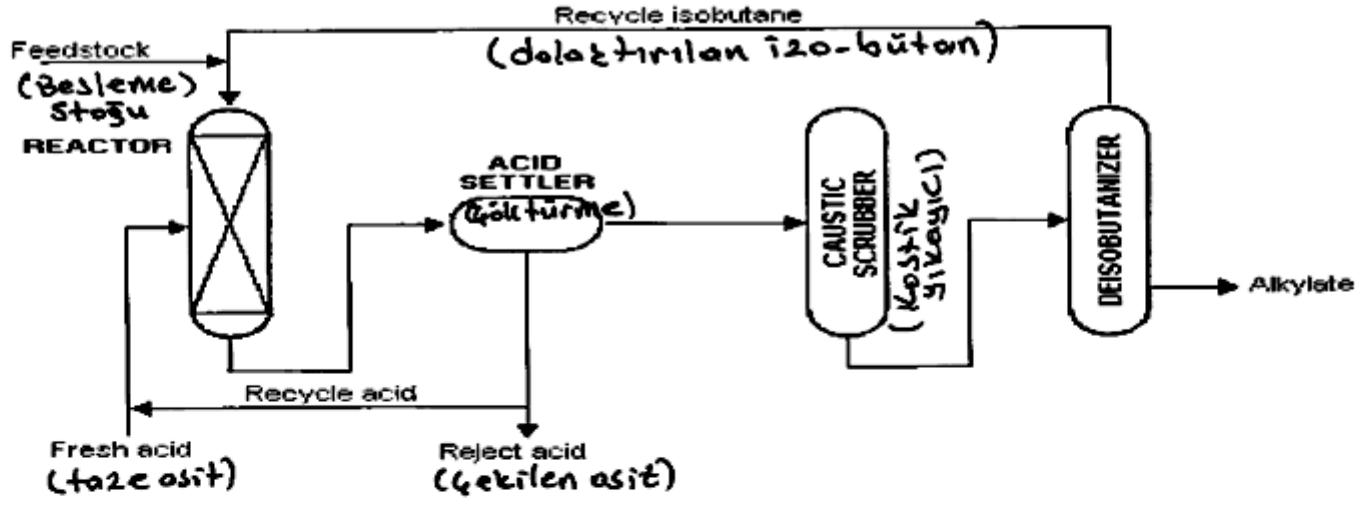
Phillips tarafından geliştirilen diğer HF alkilasyon prosesinde (Şekil 3.16(b)), stok olarak (besleme) kullanılan olefin ve izo-bütan kurutulularak karıştırma tankı / çöktürme tankına beslenir. Çöktürme tankında, asit hidrokarbonlardan ayrılır. Asit tabakası çöktürme tankının alt kısmından çekilerek tekrar reaktöre gönderilir. Üst fazda kalan hidrokarbon fazı içinde, propan, n-bütan, alkilat ve sirküle edilen izo-bütanın azımsız bulunur. Bu faz, ana fraksiyonatöre yüklenir, üstte (faz) bulunan propan, izo-bütan ve HF'den oluşan faz karışımı depropanizere gönderilerek propan ayrılır. HF, HF sıyırıcıya gönderilir.

rilerek uzaklaştırılır, daha sonra depolamaya gönderilir. Ana fraksiyonasyon ünitesinden çekilen izo-bütan tekrar reaktör/göktürücüye gönderilir. Fraksiyon ünitesinin en altında (faz) kalan alkilatlar (motor alkilatları) motor-yakıtlarıyla karıştırılmak üzere ayrılır.

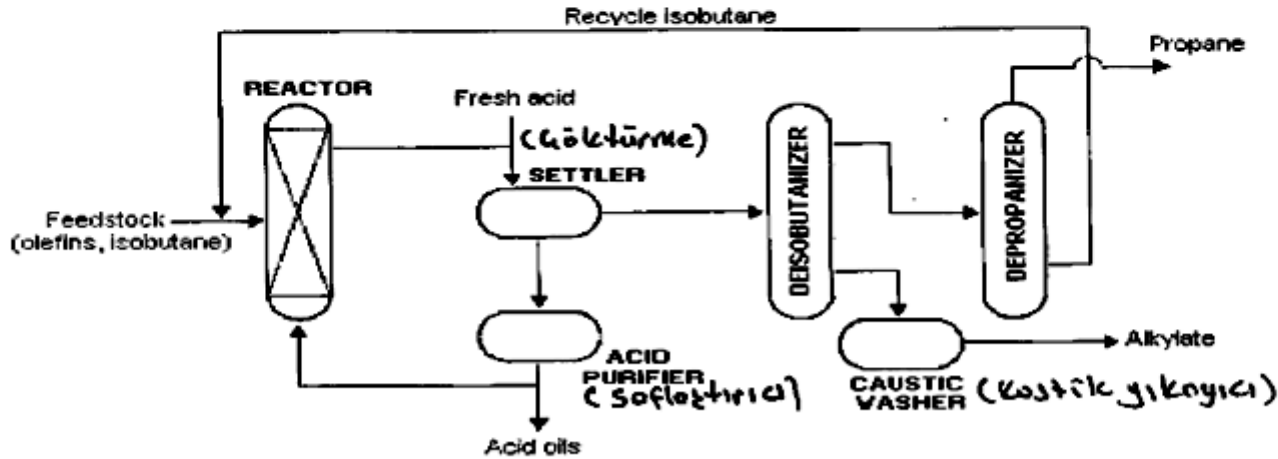
(Şekil 3.16 (a))

ii)  $H_2SO_4$  alkilleme prosesi :  $H_2SO_4$  alkilasyon ünitesinde, besleme stoğu olarak propilen, bütilen, amilen ve taze izo-bütan kullanılır. Stok gözelti, katalizör olarak kullanılan  $H_2SO_4$  ile (korozyonu minimumda tutmak için, derişimi %85-95 arasında ayarlanır) etkileşmesi için reaktöre gönderilir. Reaktör, 4 eşitli tabakalara bölünmüştür. Bu tabakaların her biri içine olefinler dağılacak şekilde beslenir.  $H_2SO_4$  ve izobütanlar tabakadan tabakaya akarak geçer. Reaktörden çıkan ürünler, göktürücüye gönderilir. Burada, hidrokarbon ve asit fazları birbirinden ayrılır, asit tekrar reaktöre gönderilir. Hidrokarbon fazı; propan, n-bütan ve izo-bütanların başarılı bir şekilde ayrılmasını sağlamak için, sulu-sıcak kostik (NaOH) ile yıkanır. Derizobütanizörden elde edilen alkilat, ya doğrudan motor-yakıtına karıştırılır ya da uçuk benzine

### (a) SULFURIC ACID ALKYLATION



### (b) HYDROGEN FLUORIDE ALKYLATION



ŞEKİL 3-16. (a)  $H_2SO_4$  alkilasyon; (b) Phillips HF alkilasyon proseslerinin basitleştirilmiş skemaları.

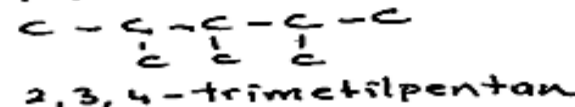
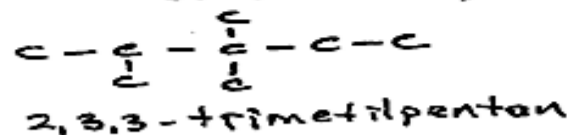
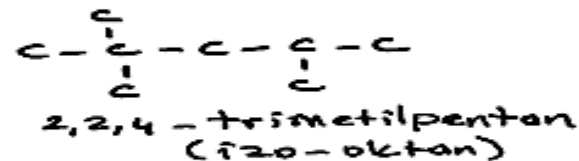
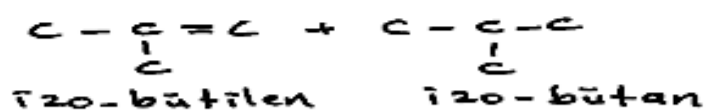
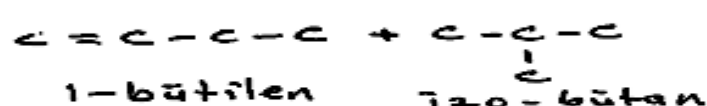
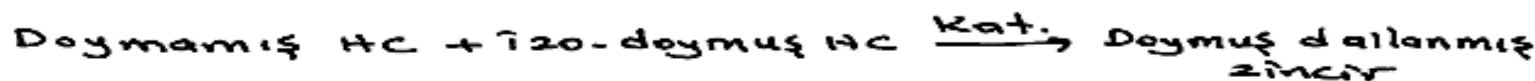
Karıştırılabilirler. Kalitede stok elde etmek için yeniden işlenir. İzo-bütan, yeniden sisteme geri gönderilir.

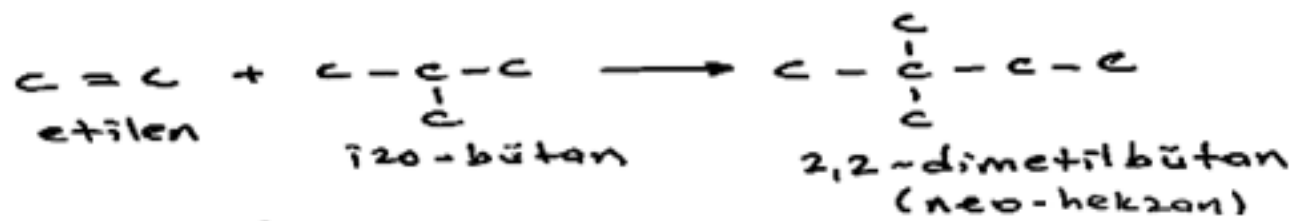
Almanya'da geliştirilen ve "Bergrus prosesi" olarak adlandırılan bir yöntemde, kömürün hidrojenasyonu ile yakıt ürünleri elde edilmektedir.

Yine Almanya'da "Fisher-Tropsch prosesi" adıyla bilinen bir yöntemde ise, hidrojenasyon prosesi ile CO ve H<sub>2</sub>'den motor yakıtları endüstriyel ölçekte üretilmektedir. M.W. Kellogg Co. firması, bu yöntemle çalışan çok büyük bir fabrikayı Güney Afrika'da kurmuştur.

### alkilasyon özet:

Bir olefinin, aromatik veya parafinik bir hidrokarbonla olan reaksiyonudur (alkilasyon).





#### 4- Reforming

"Reforming" kelimesinin anlamı; orijinal molekülün büyüklüğü ile aynı olacak şekilde yeni moleküller oluşturmaktır. Normal benzinin, naftaların ve doğal benzinin oktan sayısı düşük olduğu için, bu fraksiyonlar yüksek sıcaklık katolitik işleme maruz bırakılır. Bu işlem çoğunlukla hidrojen ortamında yapılır. Bu işlem sırasında mevcut molekül kütlelerinde değişime olmaz ancak dallanmış zincir ve aromatik bileşiklere dönüştürülür. Bunun sonucunda, vuruntu-ya karşı koyma oranı (antiknock) yükselir. Bu proses, oldukça pahalıdır ancak çevresel etkilerden dolayı, oktan artırıcı olarak kullanılan Pb bileşiklerinin (TEL, tetraethyl lead) kullanımının kısıtlanması; bu süreci (reforming - izomerleşme ve kraking kombinasyonu), motor yakıtları için oktan yükseltmenin başlıca yöntemi yapmıştır.

## 4.1.Katalitik reforming prosesleri

Platforming prosesi, 1949 yılında UOP tarafından geliştirilen, düşük oktanlı naftayı yüksek oktanlı benzin karışım bileşenlerine ve aromatik bileşiklere dönüştürmek için platin katalizör kullanan katalitik bir reformasyon işlemidir. Hidrokarbon moleküllerini yeniden düzenleyerek önemli miktarda yan ürün hidrojen üretir ve rafineri verimliliğini artırmak için kok oluşumunu azaltır.

Proses sonunda elde edilen ürün karışımı «Reformat» olarak adlandırılır. Aromatik bileşiklerin oktan artırıcı özellikleri sebebiyle günümüzde, eskiden uygulanan termal (ısı) kraking yönteminin yerini tamamen «Katalitik Reforming Prosesleri» almıştır. Proseste katalizör olarak, Pt veya silika-alümina üzerine kaplanmış krom oksit kullanılır, Pt yerine günümüzde renyum da kullanılmaktadır (Çizelge 2.1). Universal Oil Products Co. tarafından geliştirilen katalitik reforming prosesi Şekil 3.10 ve Şekil 3.10 (a) da gösterilmiştir.

Bu yöntemle, ham petrol benzinin oktan sayısı yükseltilmiş, ayrıca uçak yakıtı ve kimyasal madde üretiminde kullanılan BTX (Benzen, Toluen, Ksilenler) ve diğer aromatik hidrokarbonların üretiminin de ticari olarak ekonomik olması sağlanmıştır. Prosesin adı, proseste kullanılan %25 Pt içeren  $Al_2O_3$  sabit-yataklı reaktör (Fixed Bed Reaktör) sisteminden kaynaklanmaktadır. Bu katalizör, rejenere edilmeden uzun süre kullanılabilir.

Bu proses, sürekli olarak sirküle ettirilen hidrojen ortamında gerçekleştirilen "hidroforming prosesinin" özel bir türüdür.

platforming prosesinde, ilk basamakta besleme yapılacak nafta, içindeki safsızlıkları gidermek ve katalizörün bozunmasını azaltmak için ön işleme maruz bırakılır.

Şekil 3.10'da gösterilen proses başlıca aşağıdaki basamakları içerir :

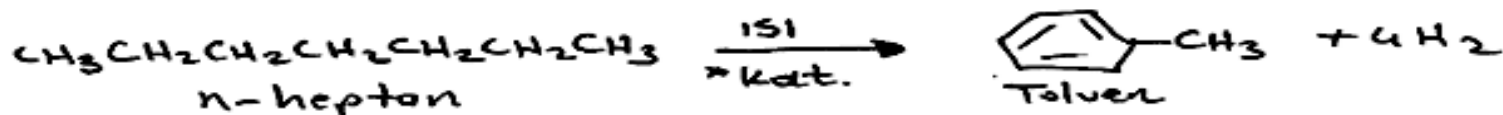
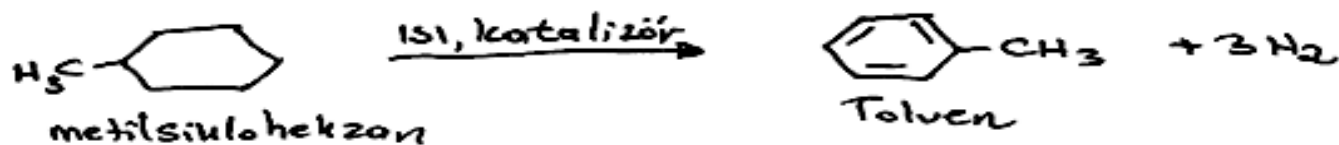
- Nafta besleme akımı, bir ön fraksiyatörde hazırlanır.
- Besleme akımı hidrojen ile karıştırılarak besleme akımı ön ısıtıcısına gönderilir ve sıcaklık yükseltilir.
- Sıcak nafta buharları; hidrojen (sirküle eden) ile etkileştirilerek, her biri ayrı ayrı ısıtılan ve birbirine seri olarak bağlanmış dört adet (katalizör içeren) reaktöre gönderilir. Sıcaklık 150 ile 510°C ve basınç 1500 ile 7000 kPa arasındadır.

oluşan reaksiyonlar (temel) aşağıda gösterilmiştir:

1. Alkil siklopentanların sikloheksanlara izomerleşmesi,
2. Sikloheksanların aromatlara dehidrojenasyonu,
3. Parafinlerin aromatlara dehidroalkaloleşmesi,
4. parafinlerin ve naftalinlerin hidrokrakingi,
5. olefinlerin hidrojenasyonu,
6. parafinlerin izomerleşmesi,
7. Desülfürizasyon (kükürt giderme).

- Reaktörden çıkan ürünler, ısı değiştiricilerde soğutulur. Isı değiştiricilerde %90 oranında hidrojen elde edilir; sıkıştırılır ve sisteme geri gönderilir. Ana ürün, ısı değiştiricilerin sıcaklığı uygun bir değere düşürüldükten sonra bir fraksiyonatör veya stabilizatörde fraksiyonlanır. Bu şekilde elde edilen kolon baş ürünü yakıt olarak kullanılabilir.
- Elde edilen ürün (stabilize platformat), yüksek oktanlı benzin olarak kullanılır veya ileri bir fraksiyonlama yapılarak, benzen, toluen ve ksilenler gibi kendisini oluşturan bileşenlerine ayrıştırılır. Bazı reforming proseslerinde, Pt yanında renyum ve diğer soy metallerin kullanıldığı kombine katalizörler (bimetalik katalizör) uygulanmaktadır.

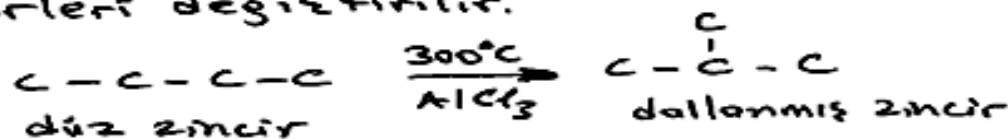
- reforming veya aromatikleştirme özet: Naftaların yüksek oktan sayılı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Krokinge benzer ancak daha ucucu yükleme stokları kullanılır. Katalizör olarak; renyum, platin veya krom (III) oksit kullanılır.



(\*Katalizör:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzerinde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

## 5- izomerizasyon

İzomerleşme sürecinde, molekülde atomların sayısı değişmeden yerleri değiştirilir.



Bu dönüşüm süreci, uçak benzininin esasını oluşturan alkilat yapmak için gereken izo-bütanı sağlamada çok büyük öneme sahiptir.



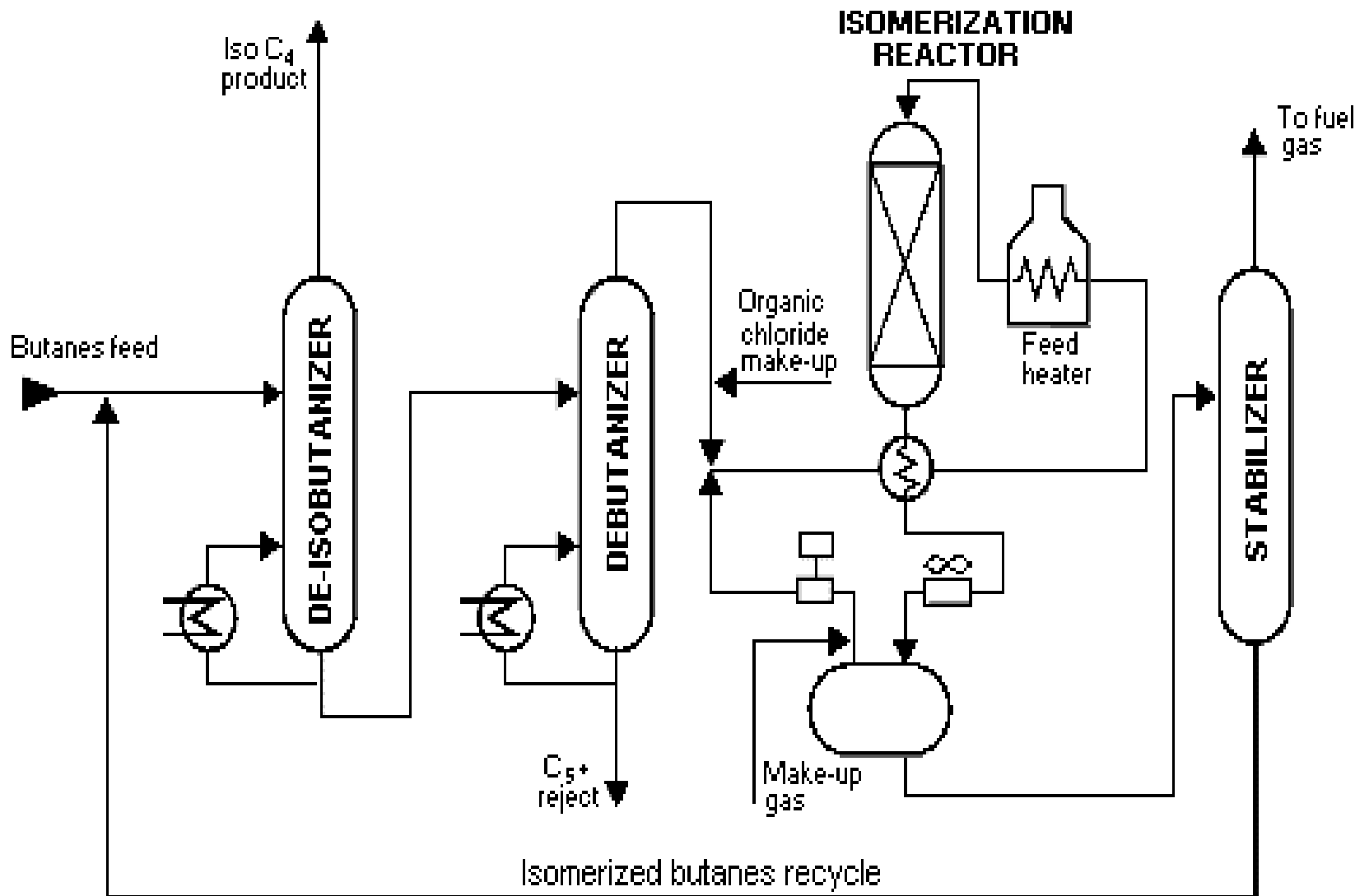
Proseste n- bütan gibi, n-pentan ve n-hekzan da katı gelen izo-parafinlere izomerleştirilir. izomerleştirilmiş n-pentan ve n-hekzan, benzın karışım-larına katılır.

izomerizasyon, hidrokarbon moleküllerinin yeniden düzenlendiği "katalitik reforming"e" benzer, ancak n-parafinleri izo-parafinlere dönüştürmesiyle katalitik reformingten ayrılır.

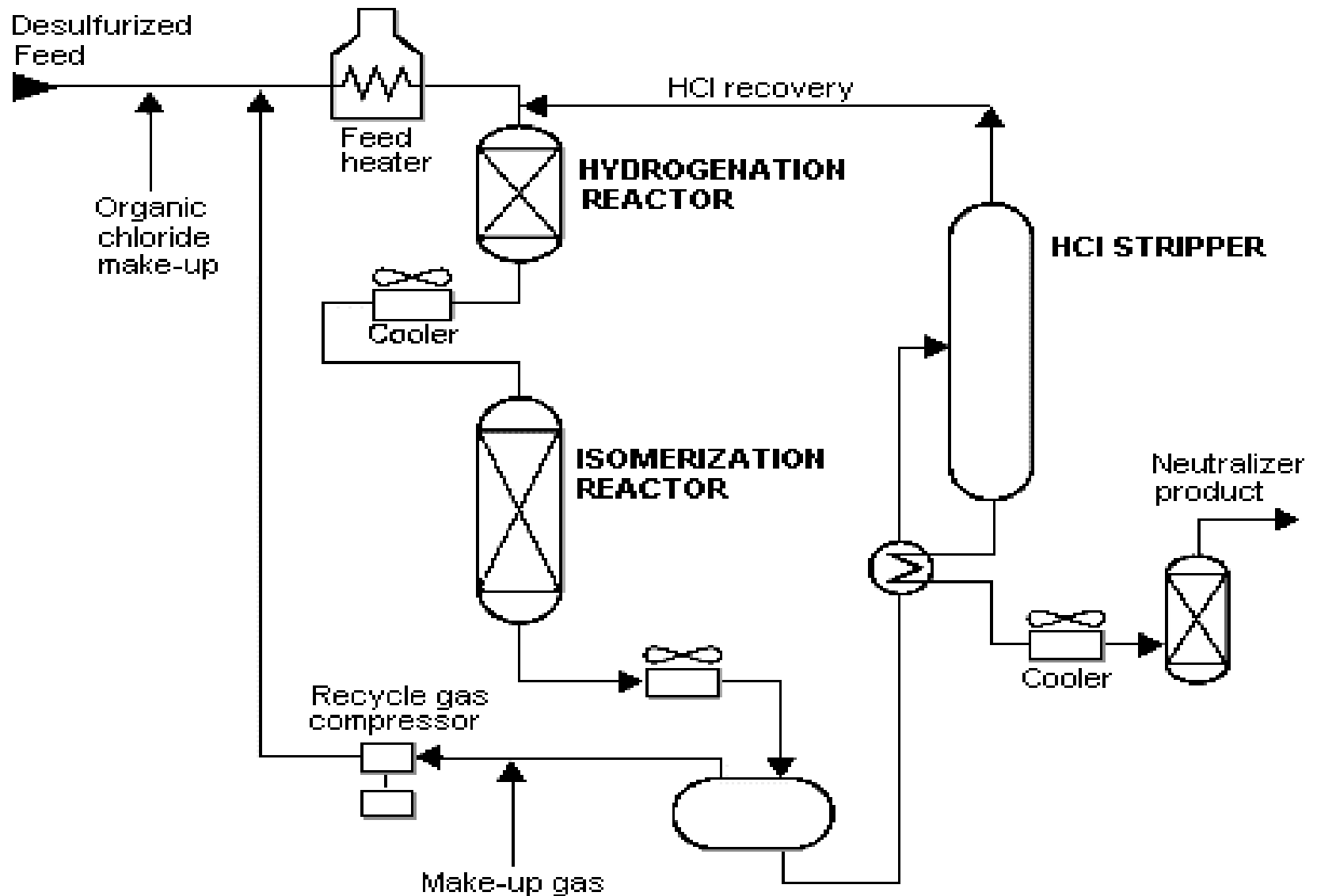
- izomerizasyon prosesleri : iki şekilde yapılır; (Şekil 3.17)
  - i)  $C_4$  (bütan) izomerizasyonu,
  - ii)  $C_5/C_6$  (pentan/hekzan) izomerizasyonu.

(i)'de alkilleme için gerekli besleme stoğu elde edilir düşük-sıcaklık proseslerinde  $AlCl_3$  katalizörü ile HCl kullanılır. Yüksek-sıcaklık proseslerinde ise, Pt veya diğer metaller katalizör olarak seçilir. Tipik bir düşük-sıcaklık prosesinde, n-bütan veya karıştırılmış bütan izomerlerini içeren Gözetli stok (besleme) olarak kullanılır. Gözetli, olefin oluşu-munu önlemek için hidrojen ile karıştırılır. Daha sonra 230 - 340 °F (110 - 171,1 °C) sıcaklık aralığında

# C<sub>4</sub> IZOMERISATION



# C<sub>5</sub> AND C<sub>6</sub> ISOMERIZATION



200 - 300 psi (pound per square inch = 0,0680 atm) basınç altında reaktöre gönderilir. Yüksek - basınç ayırıcısında:  $H_2$  buharlaştırılarak,  $HCl$  ise sıyırıcı kolondan uzaklaştırılır. Geride kalan bütan karışımı fraksiyonatöre (dezobütanizer) gönderilerek n-bütan, izobütan - dan ayrılır.

Pentan/hekzan izomerizasyonu, hafif benzin bileşenlerinin oktan sayısını artırır. (n-pentan ve n-hekzan normal benzin içinde bolca bulunur).

Tipik bir  $C_5/C_6$  izomerizasyon sürecinde, kurutulmuş ve sülfürü giderilmiş stok ham gazeltr az miktarda organik klorürle karıştırılarak hidrojen ile sirküle edilir ve reaktör sıcaklığına kadar ısıtılır. Daha sonra 1. reaktördeki metal - destekli katalizör üzerinden geçirilir, burada benzen ve olefinler hidrojenlenir. Daha sonra izomerizasyon reaktörüne gönderilerek, katalitik olarak izo-parafinlere izomerleşmesi sağlanır. Reaktör ürünleri soğutulur ve ürün ayırıcıda ikiye ayrılır; sıvı ürün (izomerat) ve sirküle eden hidrojen - gaz akımı. Izomerat, kistik ve su ile yıkanır, asit sıyrılır, depolanmaya gönderilmeden önce stabilize edilir.