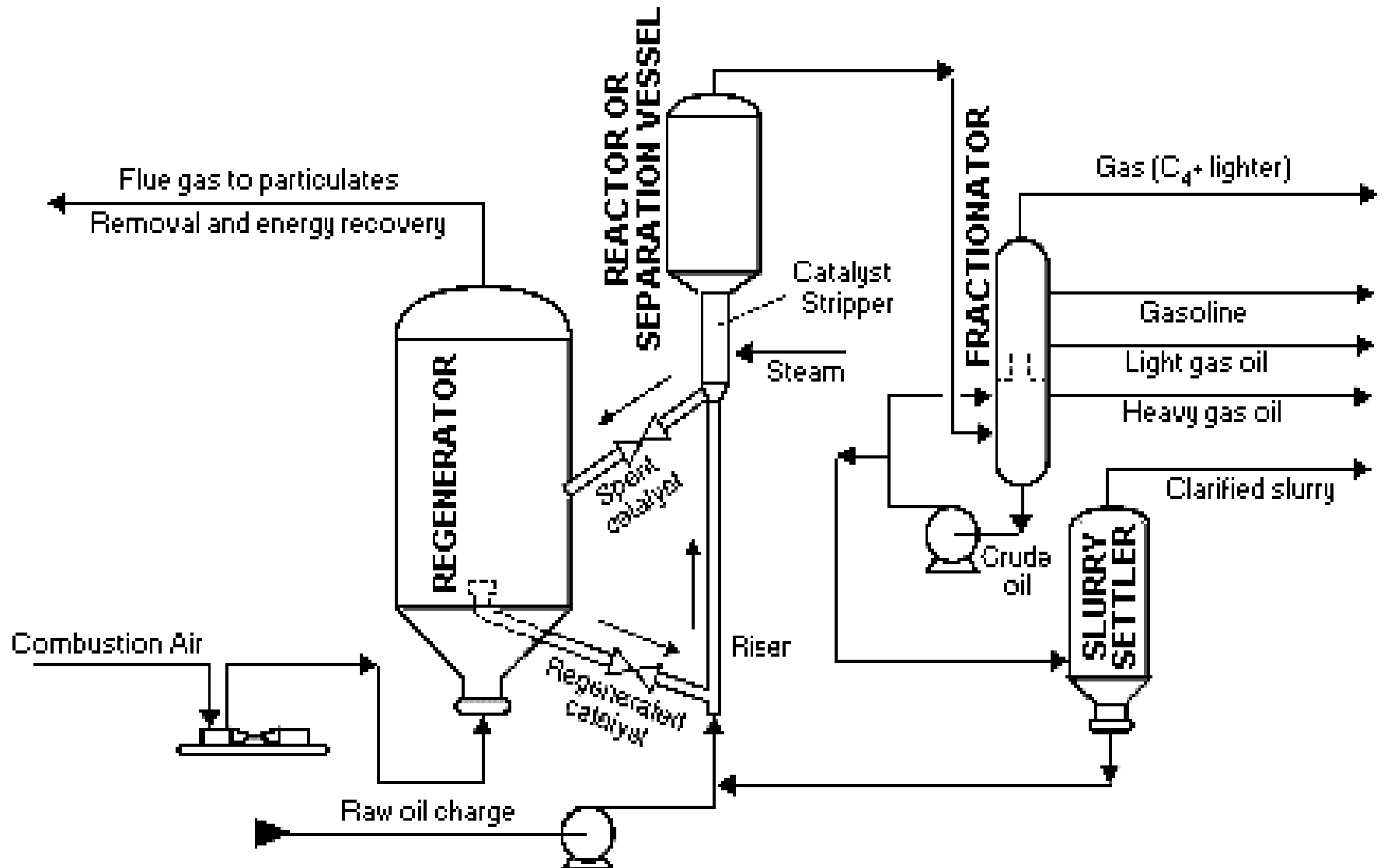


Bölüm 3

RAFİNASYON PROSESLERİ

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. Sıyırılmış katalizör yatağı içinde yoğun bir faz oluşturur, buradan katalizör rejeneratör ünitesine taşınır. Reaksiyon (boyunca) sırasında katalizör yatağının altında kalan kök 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, katalitik fraksiyonatörde ayrılır. Buradan ayrılan buhar, geri soğutucu ünitesinde işleme sokulur. Burada, yüksek buhar

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

Hafif Gevrım yağı olarak adlandırılan ve değerli bir ısıtma yağı olan ürün, ağır-gevrım 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.

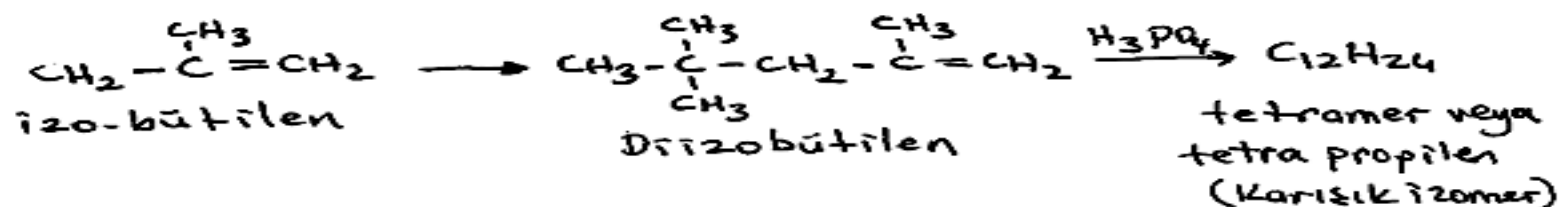
2. Polimerizasyon :

Polimerizasyon prosesleri; yan-ürün olarak ele geçen (kırking 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.

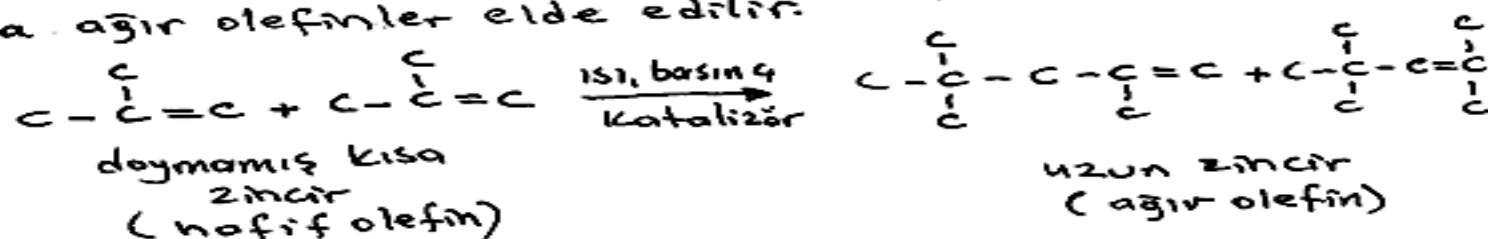
olefinik gazları, daha ağır fraksiyon haline getirmek için yapılan polimerizasyon işleminde bir araya gelen fraksiyonların doymamış olması gerekir.

Kraking ünitelerinden çıkan hidrokarbon gazları, özellikle de olefinler polimerizasyon için en önemli hammadde 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) refor-

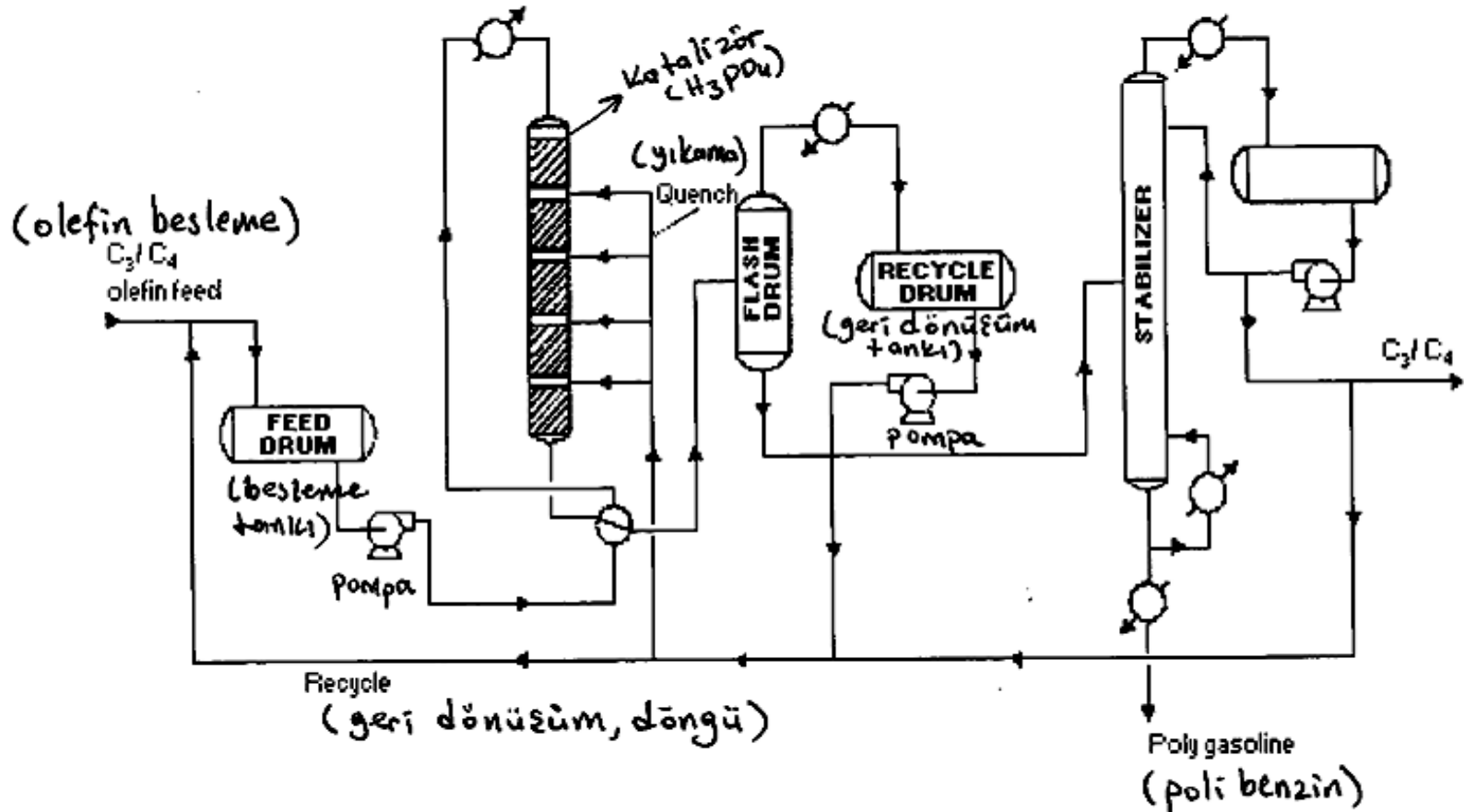
ming prosesi ile birleřtirilebilir.

Polimerizasyon prosesinde (şekil 3.14) olefin işeren stok gőzeltiye, kőkőrt ve diğer istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak iřin őr işlem yapılır. Katalitik proseste, polimerleşme reaksiyonunun gerşekleşmesi iřin, olefin işeren stok gőzelti ya katı H_3PO_4 űzerinden geşirilir ya da gőzelti halindeki H_3PO_4 işine gőnderilerek etkileştirilir. Gerřekleřen polimerleşme reaksiyonları ekzotermiktir. Stok gőzelti reaktőre gőnderilmeden suyla soğutulur ve 200 psi ile 1200 psi basıń altında, $300 - 450^{\circ}F$ ($148,8 - 232,2^{\circ}C$) arasındaki sıcaklıklarda kontrollő olarak reaktőre enjekte edilir.

Reaktőden ayrılan reaksiyon űrőnleri, stabilazőre ve/veya fraksiyonlama sistemlerine gőnderilir. Burada, polimer benzin űrőnőnden reaksiyona girmemiř gazlar ayrılır.

petrol endőstrisinde polimerizasyon, benzin bileřenlerinin űretilmesini gősterir bundan dolayı űrőnler "polimer benzin" terimiyle ifade edilir. Ayrıca, bir geřirt monomer iřermesinde řart deđildir. Birbirine benzemeyen molekőllerin oluřturduđu 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; ^{gerekli olan} 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	Klaking birleştirme	Yüksek oktanlı nafta	--- Benzin harmanlama
		petrokimyasal hammadde	--- petrokimya- sallar
		Sıvılaştırılmış petrol gazları	--- Depolama

3. Alkilasyon

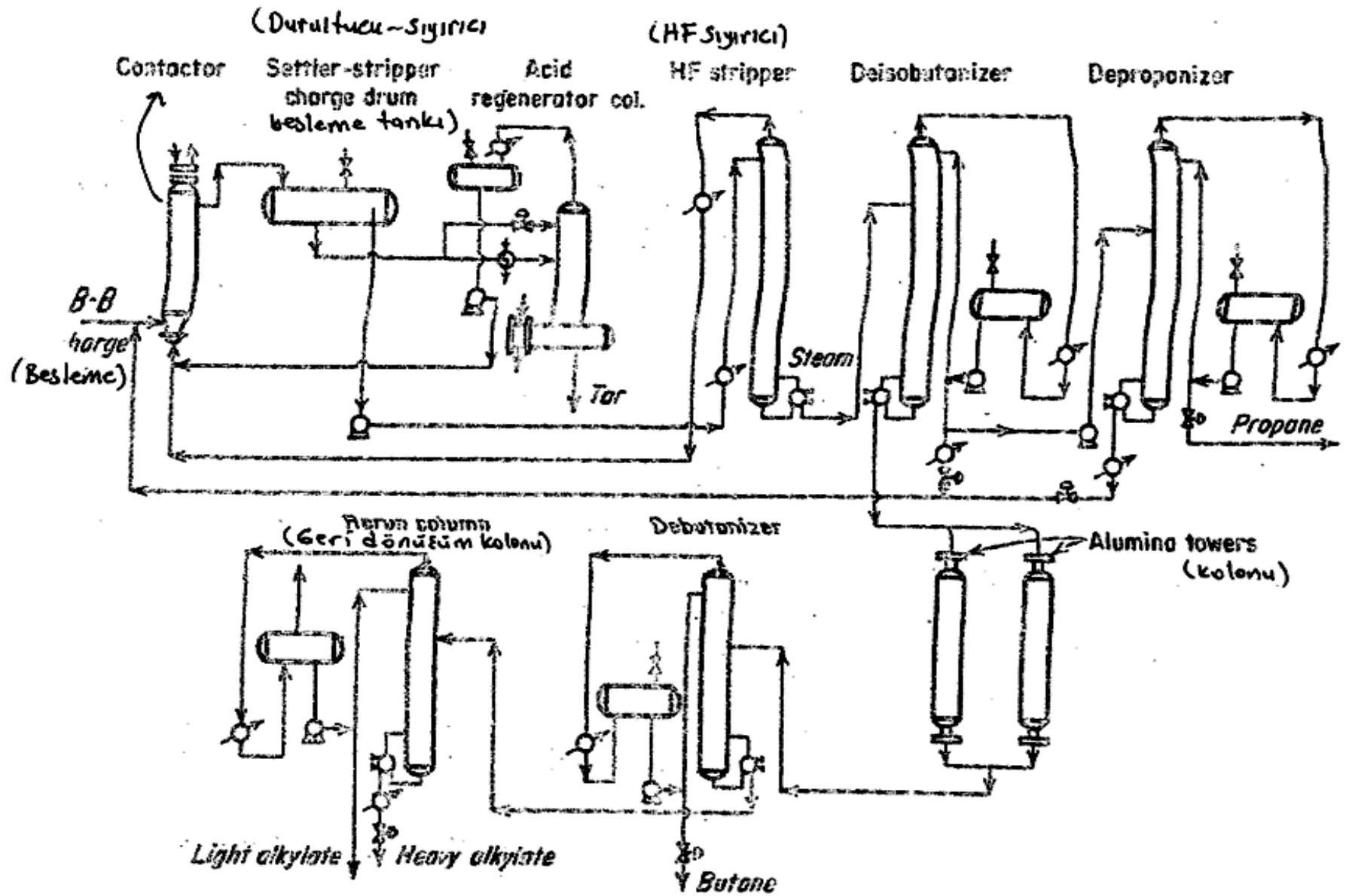
Alkilasyon, düşük molekül kütleli olefinlerin (bazıca propilen ve bütilen karışımı) izo-bütan ile H_2SO_4 veya HF asit ortamındaki (katalizör) bağlanma reaksiyonudur. Alkilleme reaksiyonları ekzotermiktir ve temel olarak polimerleşme reaksiyonları ile aynıdır (benzer); ara-

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

Alkilleme 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 bazlıca hormonlama stoğu olarak kullanılır. Kullanılan alkilatların oktan sayısı bazlıca kullanılan olefinlere ve işletme (uygulama) koşullarına bağlıdır.

Alkilasyon, ticari skalada (ölçek) iki şekilde yapılmaktadır: i) Hidrojen florür, ii) Sülfürik asit
ii) Hidroflorik asit alkilleme prosesi s swi HF ile universal oil products co. tarafından gerçekleştirilen alkilasyon prosesi şekil 3.15'de görülmektedir.

Prosesle, asit tekrar tekrar kullanılır bu sebeple atık asit problemi yoktur. Etkileşmenin 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.

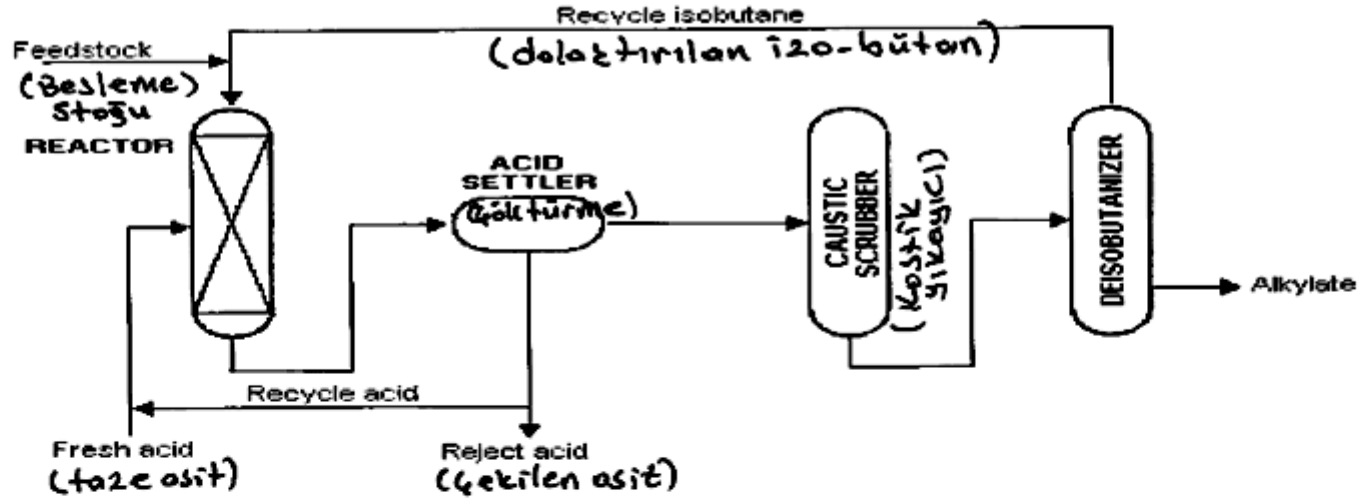
Phillips tarafından geliştirilen diğer HF alkilasyon prosesinde (Şekil 3.16(b)), stok olarak (besleme) kullanılan olefin ve izo-bütan kurutulularak karıştırma tankı / çöktürme tankına beslenir. Çöktürme tankında, asit hidrokarbonlardan ayrılır. Asit tabakası çöktürme tankının alt kısmından çekilerek tekrar reaktöre gönderilir. Üst fazda kalan hidrokarbon fazı içinde, propan, n-bütan, alkilat ve sirküle edilen izo-bütanın özürisi 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.

rılarak 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.

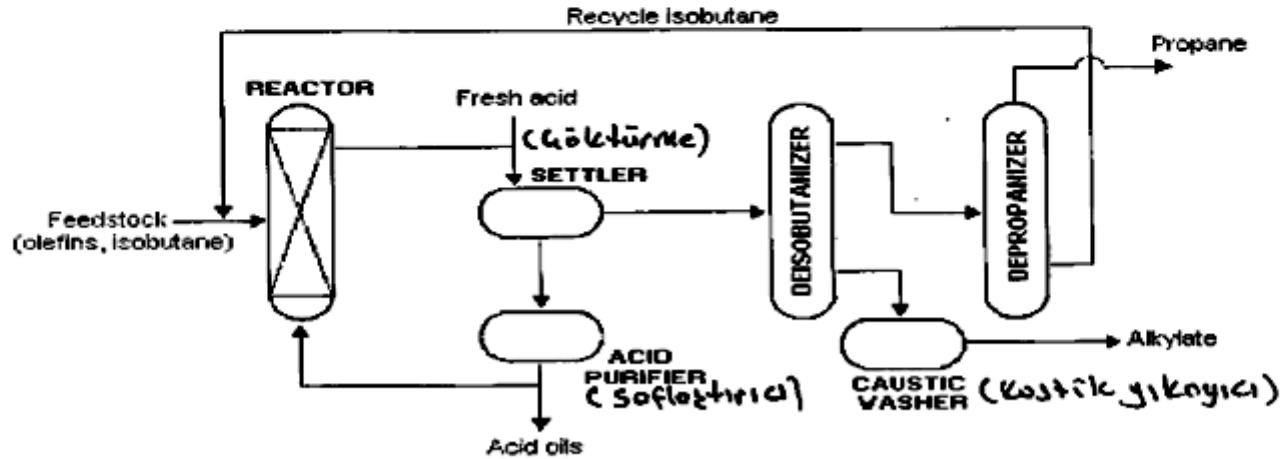
(Şekil 3.16 (a))

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 bazarılı 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 süreçlerinin basitleştirilmiş skemaları.

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

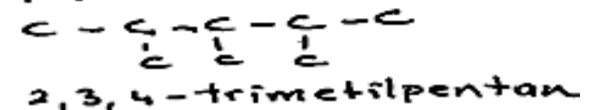
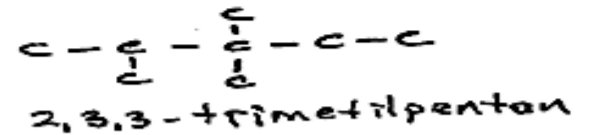
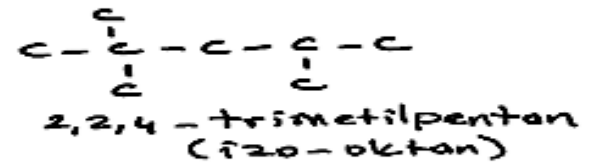
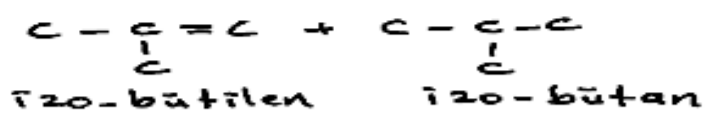
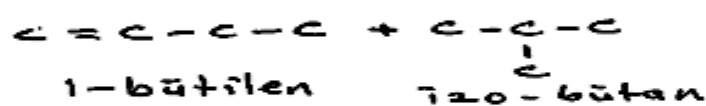
Almanya'da geliştirilen ve "Bergrus prosesi" olarak adlandırılan bir yöntemde, kömürün hidrojenasyonu ile yakıt ürünleri elde edilmektedir.

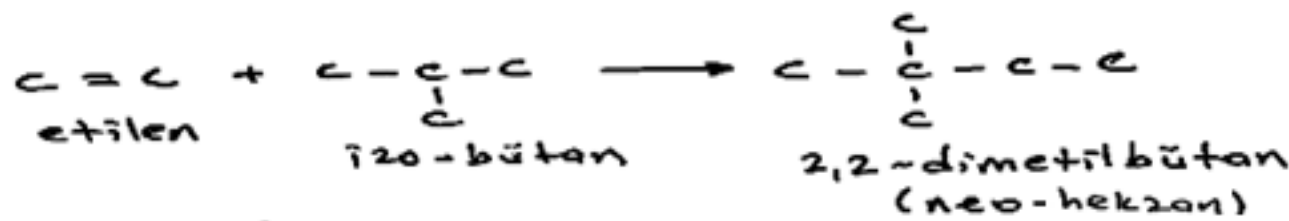
Yine Almanya'da "Fisher-Tropsch prosesi" adıyla bilinen bir yöntemde ise, hidrojenasyon prosesi ile CO ve H₂'den motor yakıtları endüstriyel ölçekte üretilmektedir. M.W. Kellogg Co. firması, bu yöntemle çalışan çok büyük bir fabrikayı Güney Afrika'da kurmuştur.

alkilasyon özet:

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

Doyunmuş HC + İzo-doyunmuş HC $\xrightarrow{\text{Kat.}}$ Doymuş dallanmış zincir





4- Reforming

"Reforming" kelimesinin anlamı; orijinal molekülün büyük-
 lüğü 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 değişme
 olmaz ancak dallanmış zincir ve aromatik bile-
 şiklere dönüştürülür. Bunun sonucunda, vuruntu-
 ya karşı koyma oranı (antiknock) yükselir.
 Bu proses, oldukça pahalıdır ancak çevresel etki-
 lerden dolayı, oktan artırıcı olarak kullanılan
 Pb bileşiklerinin (TEL, tetraethyllead) kullanı-
 minin kısıtlanması; bu işlem (reforming - izomer-
 leşme ve kraking kombinasyonu), motor yakıtları
 için oktan yükseltmenin başlıca yöntemi olmuştur.

4.1. Katalitik reforming

Bu işlem, diğer hidrokarbonların (naftalar gibi) aromatik bileşiklere dönüştürme işlemidir. Proses sonunda elde edilen ürünler "reformate" olarak adlandırılır.

Aromatik bileşiklerin yüksek oktan sayısına sahip olması ve sistemin daha pratikliği sebebiyle günümüzde "termal kraking" yönteminin yerini tamamen "katalitik reforming" almıştır. Prosesde katalizör olarak, alümina üzerine yerleştirilmiş Pt veya silika-alümina ve alümina üzerinde kromoksit kullanılır. Bunların dışında günümüzde renyum da katalizör olarak kullanılmaktadır (Gizelge 3.1).

Katalitik reforming işleminin diğer bir örneği (Şekil 3.10 ve 3.10(a)) Universal Oil Products Co. tarafından geliştirilen "platforming prosesidir". Bu yöntem ile; ham petrol benzini, doğal ve termal kraking benzininin oktan sayısı yükseltilmiş ayrıca uçuk yakıtı ve kimyasal madde üretiminde kullanılan benzen, toluen, ksilenler ve diğer aromatik hidrokarbonların üretimi ekonomik ve ticari olarak yapılmıştır. Prosesin adı, prosesde kullanılan %25 Pt

içeren Al_2O_3 katalizörlü "Sabit-yatak sisteminden" (fixed-bed) 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 moruz bırakılır.

Şekil 3.10'da gösterilen proses başlıca aşağıdaki basamakları içerir :

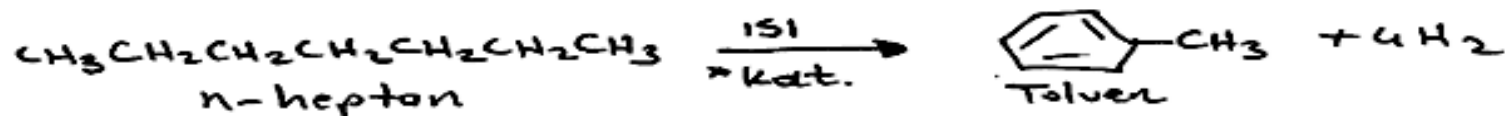
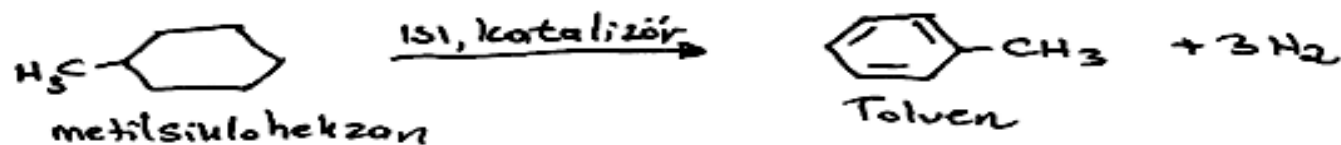
- Nafta besleme akımı, bir ön fraksiyatörde hazırlanır.
- Besleme akımı hidrojen ile karıştırılarak besleme akımı ön ısıtıcısına gönderilir ve sıcaklık yükseltilir.
- Sıcak nafta buharları; hidrojen (sirküle eden) ile etkileştirilerek, her biri ayrı ayrı ısıtılan ve birbirine seri olarak bağlanmış dört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

oluşan reaksiyonlar (temel) aşağıda gösterilmiştir:

1. Alkil siklopentanların sikloheksanlara izomerleşmesi,
2. Sikloheksanların aromatlara dehidrojenasyonu,
3. Parafinlerin aromatlara dehidroalkalleşmesi,
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 katolizörler (bimetalik katolizör) uygulanmaktadır.

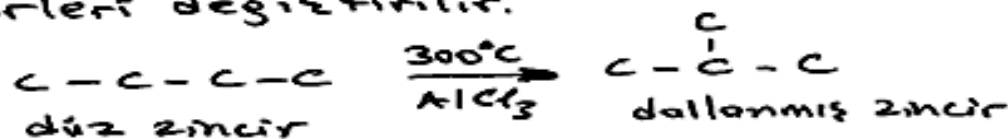
- reforming veya aromatikleştirme özet: Naftaların yüksek oktan sayılı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Krokinge benzer ancak daha ucuu yükleme stokları kullanılır. Katalizör olarak; renyum, platin veya krom (III) oksit kullanılır.



(*Katalizör: Al_2O_3 üzerinde Cr_2O_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.



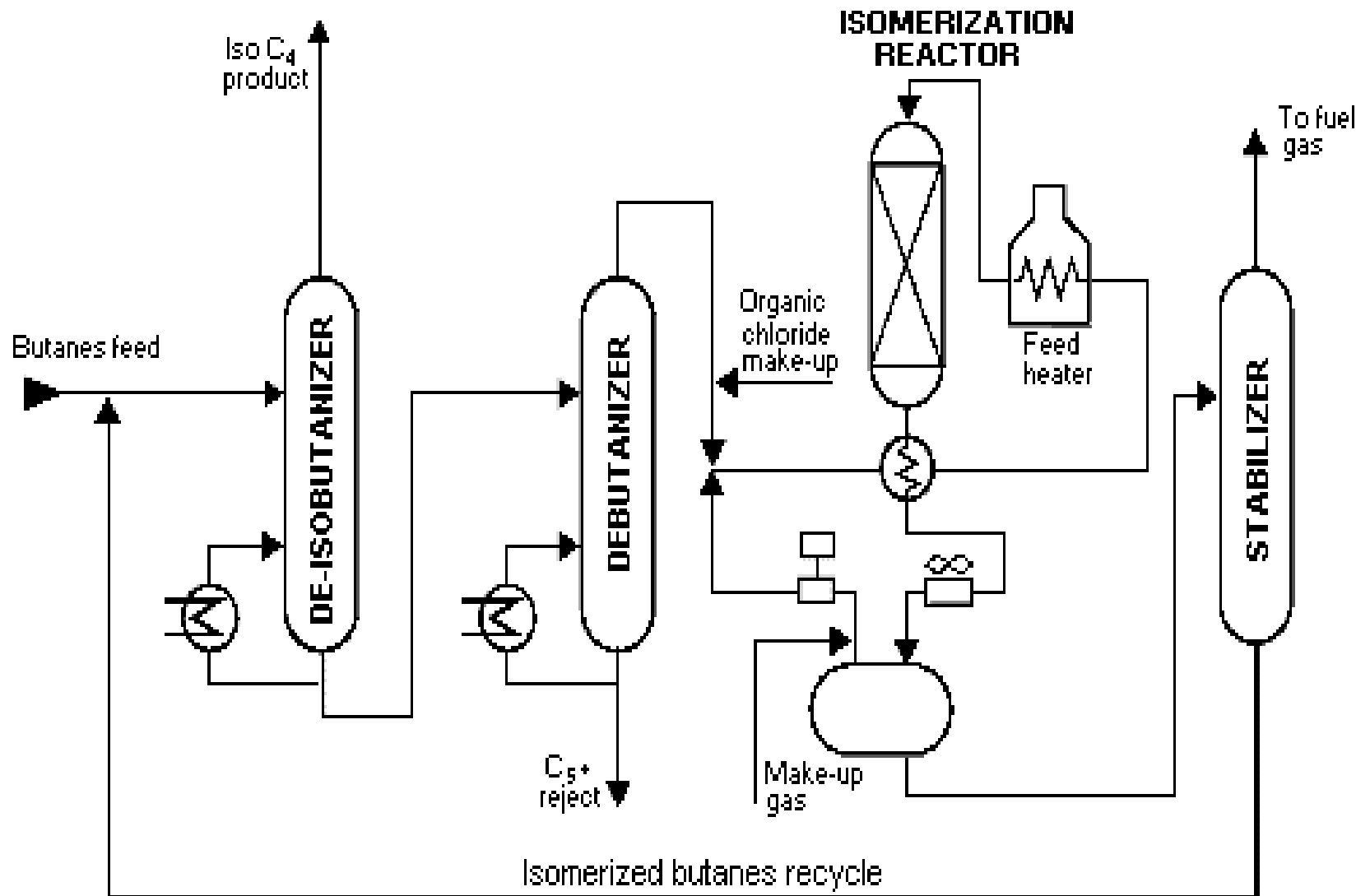
Proseste n- bütan gibi, n-pentan ve n-hekzan da kartı gelen izo-parafinlere izomerleştirilir. izomerleştirilmiş n-pentan ve n-hekzan, benzîn karışım-larına katılır.

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

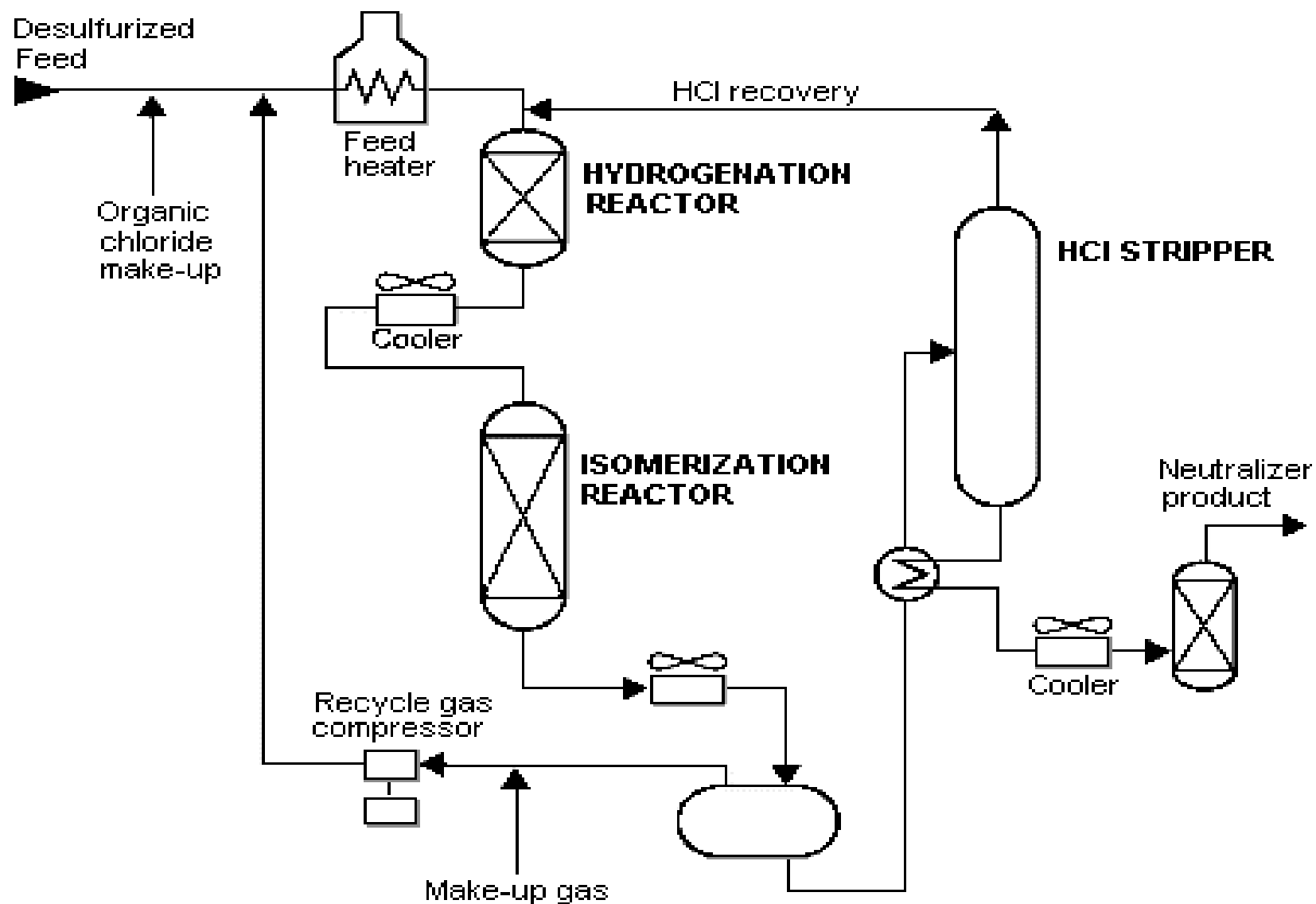
- izomerizasyon prosesleri : iki şekilde yapılır ; (şekil 3.17)
 - i) C_4 (bütan) izomerizasyonu,
 - ii) C_5/C_6 (pentan/hekzan) izomerizasyonu.

(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, olefinoluğu-munu önlemek için hidrojen ile karıştırılır. Daha sonra 230 - 340 °F (110 - 171,1 °C) sıcaklık aralığında

C₄ IZOMERISATION



C₅ AND C₆ 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 (derzobütanizer) 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.

6. Hidrokraking

Hidrokraking; kraking ve hidrojenasyon proseslerinin birleştirilmesiyle yapılan iki basamaklı bir prosesdir. Prosesle, ağır besleme stoğu hidrojen ortamında katalitik kraking işlemine maruz bırakılarak arzu edilen ürünler elde edilir. Proses; bir katalizör, hidrojen, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık içerir.

Hidrokraking işlemi, katalitik kraking veya reforming ile işlenemeyen (ya da zor) besleme stoklarına uygulanır. Bu stoklar, makro moleküler polisiklik aromatik içerikler ve /veya yüksek derişimlerde kükürt ve azot içeren bileşiklerden (bu bileşikler katalizörü zehirler) oluşur.

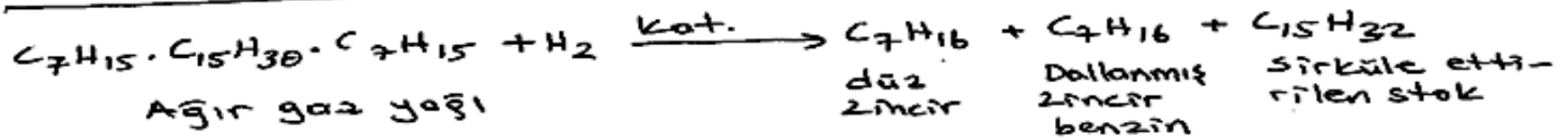
Hidrokraking prosesi, büyük oranda beslenen stoğun doğasına ve hidrojenasyon ile kraking (yarısmalı reaksi.) reaksiyonlarının bağıl hızlarına bağlıdır.

Ağır aromatik besleme stokları, yüksek basınçlarda (1000 - 2000 psi) ve oldukça yüksek sıcaklıklarda (750 - 1500 °F = 398,89 - 815,56 °C) özel bir katalizör içeren hidrojen ortamında daha hafif ürünlere dönüştürülür. Besleme stoğu hafif parafinik bileşikler içeriyorsa, hidrojenin en önemli görevi polisiklik aromatik bileşiklerinin oluşumunu önlemektir.

Hidrojenin diğer önemli bir görevi, katran oluşumunu ve katalizör üzerinde gerçekleşen koku önlemesidir. Hidrojen ayrıca kükürtlü ve azotlu bileşikler H_2S ve NH_3 'a dönüştürür.

Hidrokraking prosesiyle, alkilasyon besleme stoğunda kullanılacak olan oldukça fazla miktarlarda izo-bütan üretilir.

6.4. Hidrokraking prosesi



Proses şekil 3.18'de gösterilmiştir.

Birinci aşamada (basamakta), ön ısıtma yapılan besleme stoğu, sirküle ettirilen H_2 gaz akımı ile karıştırılarak 1. basamak - reaktörüne gönderilir, burada katalizör üzerinde kükürtlü ve azotlu bileşikler H_2S ve NH_3 'a dönüşür. Az miktarda hidrokraking de olur.

1. basamak - reaktöründen ayrılan hidrokarbon, soğutulur sivilaştırılır ve hidrokarbon ayırıcıya gönderilir. Hidrojen besleme stoğuna geri gönderilir. Sıvı kısım,