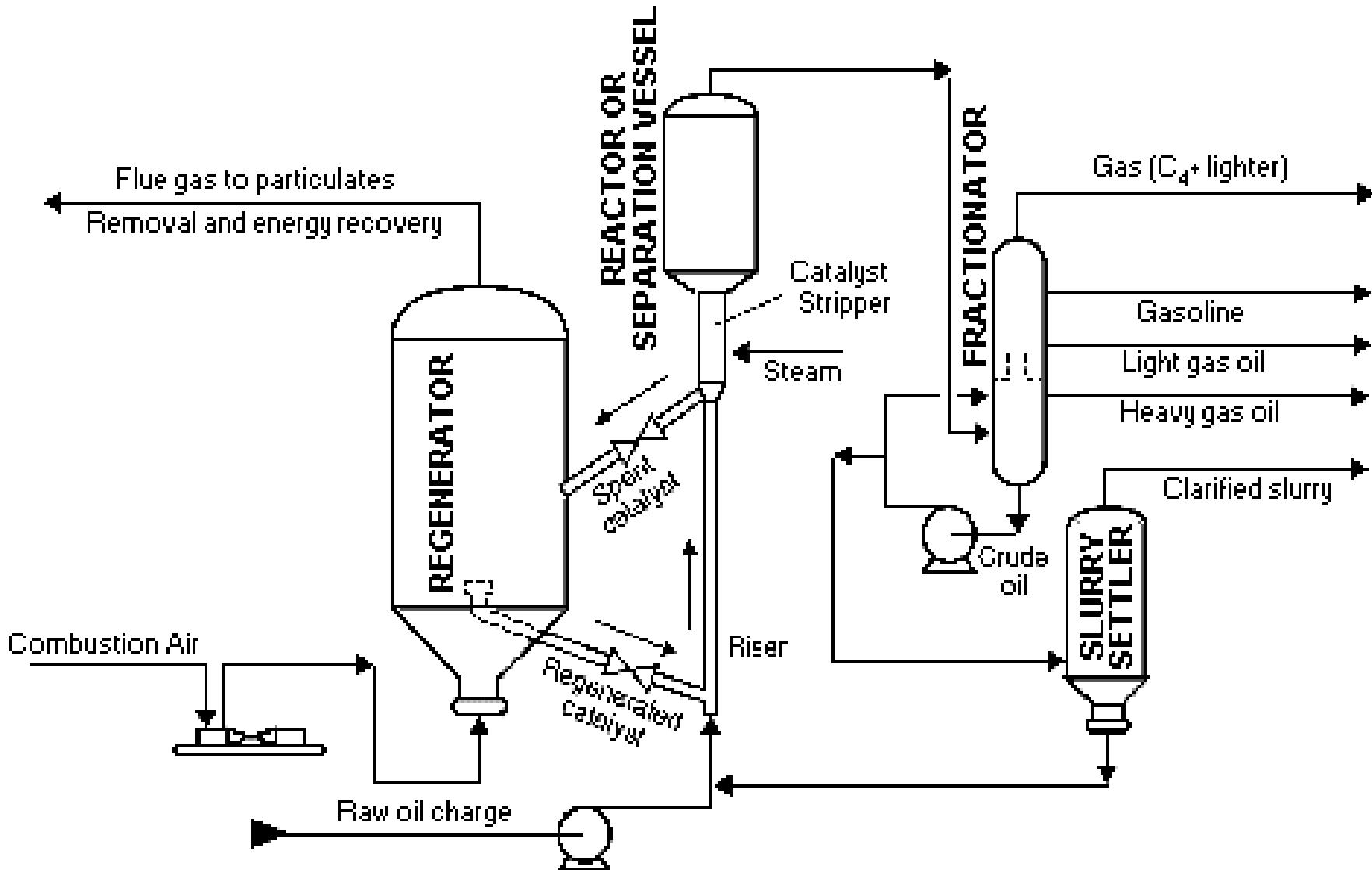


# Bölüm 3

# RAFİNASYON PROSESLERİ

# FLUID CATALYTIC CRACKING.



Krakinc ürünləri, su buharı və inert ürünler, katalizörün yatağına geri döstüyü bir bozuklukta ayrılır. Reaktörden çıkan ürünler, yukarı doğru yüksəlerek sıklonlardan gecerek rümlənde kalmış olan katalizör artıklarından kurtulur.

Krakinc reaksiyonlarından artan katalizör reaktörden uzaklaştırılır, rümlənde kalmış olabilecek krakinc ürünlərini almak üçün bir buhar-siyiricaya göndərilir. Siyirilmiş katalizör yataklı rümlənde yoğun bir faz olusturur, buradan katalizör regenerator ünitesine təqdimir. Reaksiyon (boyuncası) sırasında katalizör yatağının artrında kalan kəlc yakuılır (hava ilə). Ağığa çıkan baca gazları, akişkan yatak rümləndəki boş (bağlantısız) alanlardan gecenek sıklonlara girer. Baca gazları ya atmosfere bırakılır ya da su buharı elde etmek üçün kulanılan kazanlarda yakıt gazi amaciyla kulanılır.

Reaktörden çıkan ürünler; gaz, inert maddə, benzin və reaksiyona girməmiş petrolü içeren karmasılık bir karışımından olusduğundan mutlaka istenilen ürünlərə ayrılması gereklidir.

Reaktörden en başta çıkan buharlar, katalitik fraksiyonatorde ayrılır. Buradan ayrılan buhar, geri-sağtucu ünitesində işləmə sokulur. Burada, yüksək buhar

basıncına sahip olan kararsız ham maddeler ile değerli benzin bileşenleri ayrılır. Bunlarım, 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.

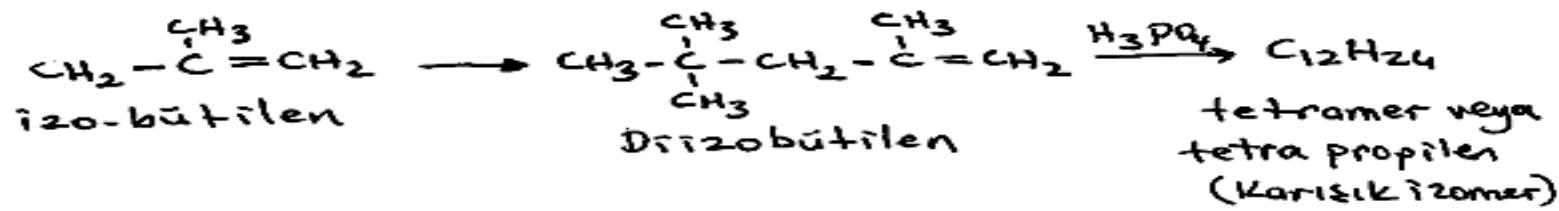
## 2. Polimerizasyon:

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

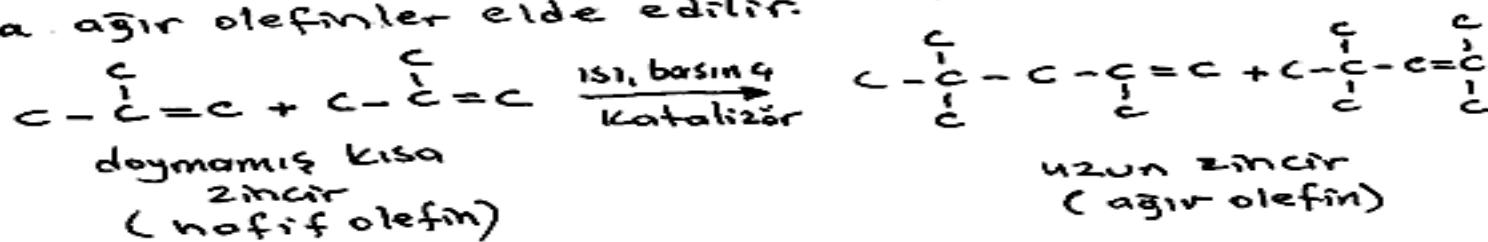
Olefinitik gazları, daha ağır fraksiyon haline getirmek için yapılan polimerizasyon işleminde bir araya gelen fraksiyonların doymamış olması genelik.

Kracking ünitelerinden çıkışan hidrokarbon gazları, özellikle de olefinler polimerizasyon için en önemli ham maddede kaynağıdır.

Propilen, bütilen (normal ve i20-) gibi olefinler genellikle buhar fazında polimerize edilir.



Polimerizasyonda, hafif olefinlerin birbirine katılmışla ağır olefinler elde edilir.



Buhar fazı krackingi oldukça önemli miktarda doymamış gazlar oluşturur. Bundan dolayı, polimerizasyon üniteleri çok kez bu tip kracking ile birlikte gelir.

Küçük ünitelerde, iyi bir ısı kontrolü yapılmasıındaki güçlük sebebiyle termal kracking sadece büyük kapasiteli üretimler için pratik olmaktadır. Ancak, katılitik kracking her iki proses için uygundur ve benzinin kalitesini artırmak için (Şekil 3.10) refor-

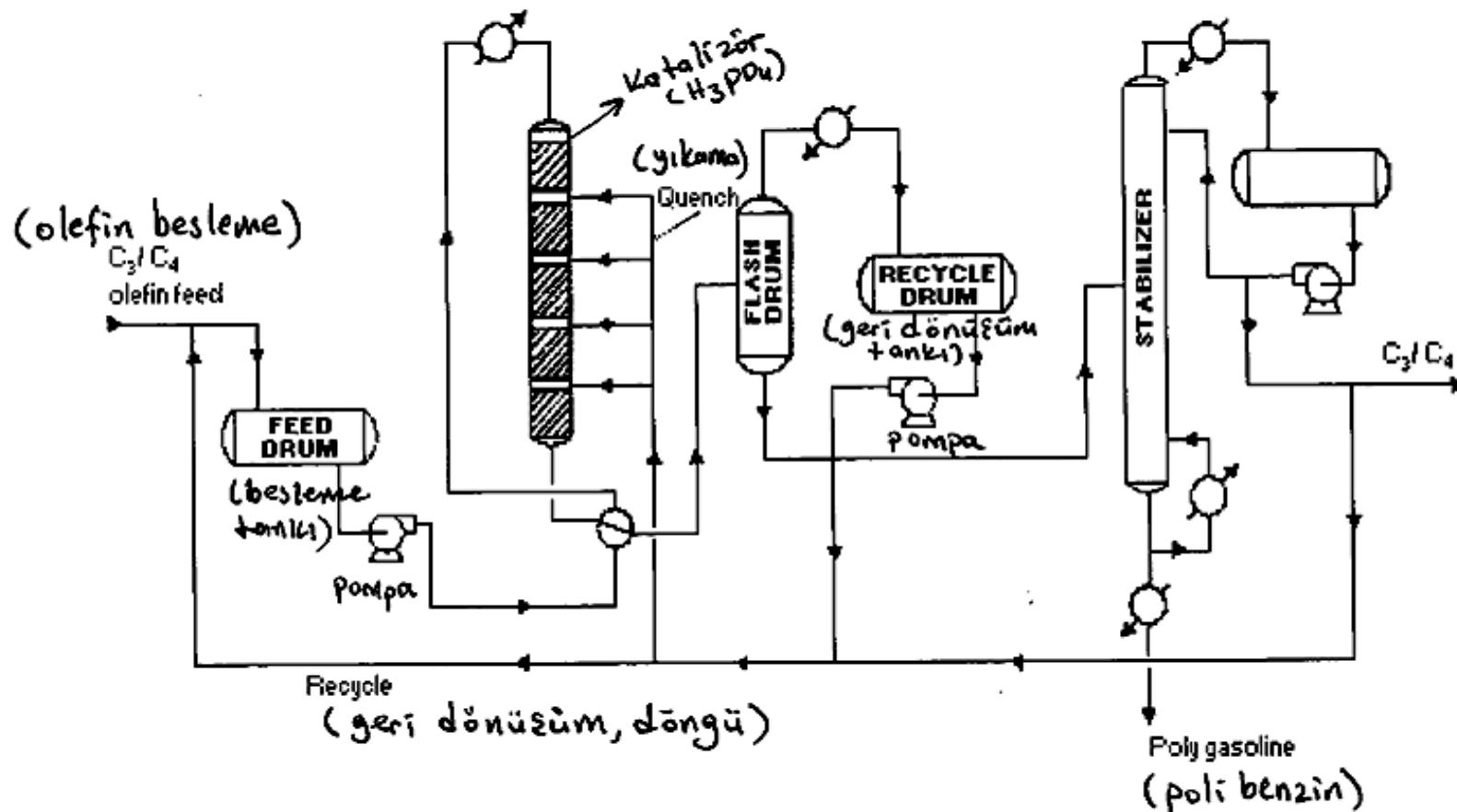
ming prosesi ile birleştirilebilir.

Polimerizasyon prosesinde (Şekil 3.14) olefin içeren stok gözealtı, kükürt ve diğer istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak için ön işlem yapılır. Katalitik prosesde, polimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi için, olefin içeren stok gözealtı ya katı  $H_3PO_4$  üzerinden geçirilir ya da gözealtı halindeki  $H_3PO_4$  iğine gönderilerek etkileştirilir. Gerçekleşen polimerleşme reaksiyonları exotermiktir. Stok gözealtı reaktöre gönderilmeden suyla soğutulur ve 200 psi ile 1200 psi basıncı altında,  $300 - 450^{\circ}F$  ( $148,8 - 232,2^{\circ}C$ ) arasındaki sıcaklıklarda kontrollü olarak reaktöre enjekte edilir.

Reaktörden ayrılan reaksiyon ürünleri, stabilazöre ve/veya fraksiyonlama sistemlerine gönderilir. Burada, polimer benzin ürününden reaksiyonca girmemiş gazlar ayrılır.

Petrol endüstrisinde polimerizasyon, benzin bileşenlerinin üretilmesini gösterir bundan dolayı ürünler "polimer benzin" terimyle ifade edilir. Ayrıca, bir çeşitli monomer içermesi de şart değildir. Birbirine benzemeyen moleküllerin oluşturduğu polimer "kopolimer"

# POLYMERIZATION PROCESS



ŞEKLİ 3.14. Polimerizasyon prosesi ile polimer benzin ürünlerinin elde edilmesinin basit akım-çizelgesi.

polimerleşme reaksiyonu ise "kopolimerizasyon" olarak adlandırılır. Gerçek anlamda polimerizasyon, dimer veya trimer (üç monomerenin birbirine bağlanması) reaksiyon basamaklarını içerir. Ancak, petrokimyasal endüstrisinin rafinesyon kısmında, polimerizasyon; <sup>gerçeli olan</sup> ~~yüksek molekül~~ yüksek molekül kütleyi ürünlerinin olusmasına kadar (poliretilen vb. gibi) sürdürülmesine <sup>zin</sup> verilen reaksiyonlar anlamında kullanılır.

### 4.2.1. Polimerizasyon Prosesleri

<u>Ham madde</u>	<u>proses</u>	<u>tipik ürünler</u>	<u>Kullanım</u>
olefinler	Krakking birleştirme	yüksek oktanlı nafta petrokimyasal ham madde sivilleştirilmiş petrol gazları	Benzin harmanlama --- petrokimya- salar --- Depolama

### 3. Alkilasyon

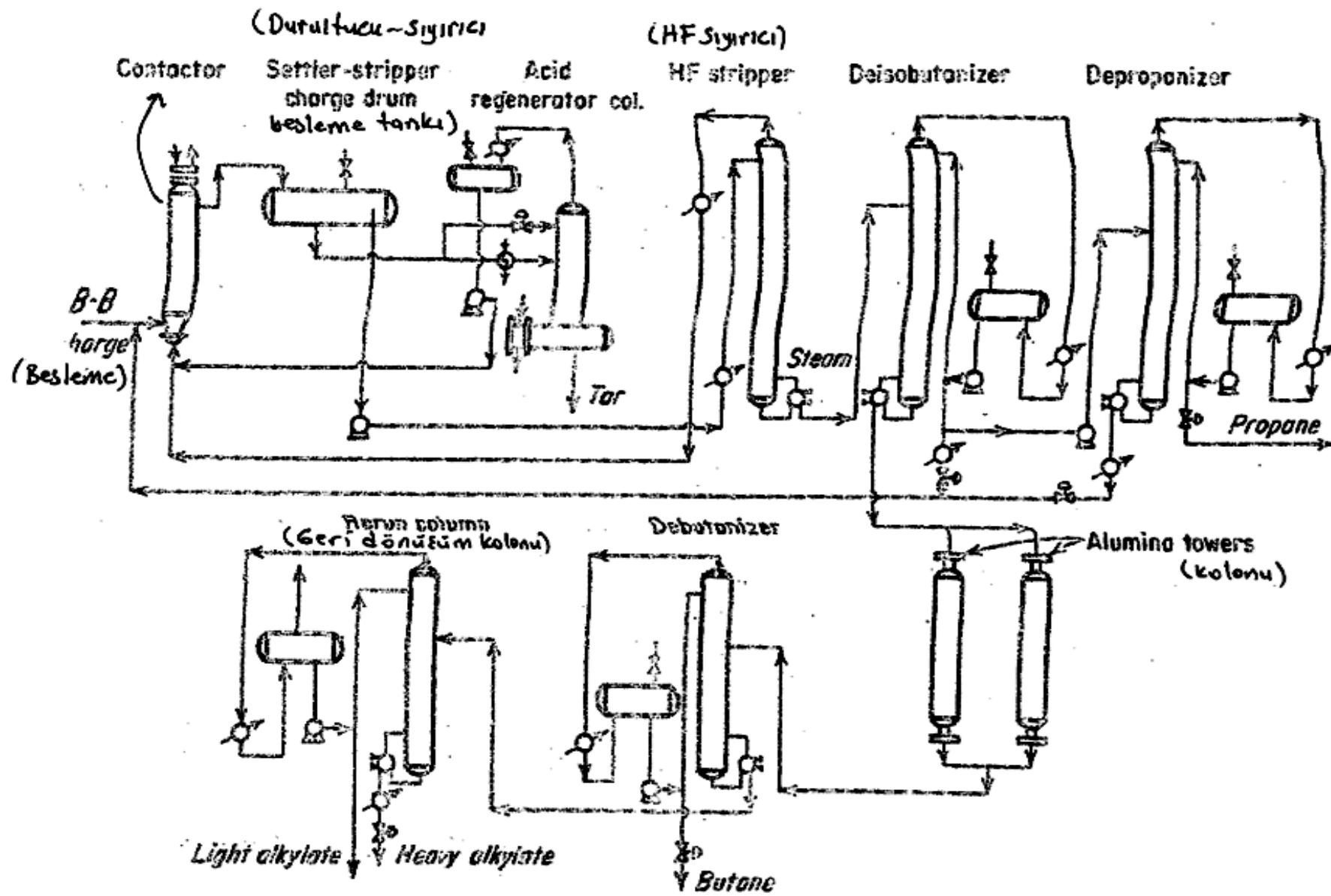
Alkilasyon, düşük molekül kütleyi olefinlerin (bazıca propilen ve bütilen karışımı)  $\text{H}_2\text{O}$ -butan ile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{HF}$  asit ortamındaki (katalizör) bağlanma reaksiyonudur. Alkilleme reaksiyonları ekzotermiktir ve temel olarak polimerleşme reaksiyonları ile aynıdır (benzer); ancak

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

Alkillemeye sonucunda oluşan ürünler "alkilat" olarak adlandırılır ve benzin aralığında destillenebilen dallon-mış zincirli parafinik hidrokarbon (doymuş) karbon-larından oluşur. Bunlar, vuruntuya karşı kırma (anti-knock) özellikleri ile, iyi/tamiz yanmasından dolayı bazıca hormantıma stoğu olarak kullanılır. Kullanılan alkilatların oktan sayısı bazıca kullanılan olefinlere ve işletme (uygulama) koşullarına bağlıdır.

Alkilasyon, ticari skala (ölçek) iki şekilde yapılmaktadır: 1) Hidrojenfluorür, 2) Sulfürik asit 2) Hidrofluorik asit alkillemeye prosesi s. SWI HF ile universal oil products co. tarafından gerçekleştirilen alkilasyon prosesi şekilde 3.15'de görülmektedir.

Proseste, asit tekrar tekrar kullanılır bu sebeple atık asit problemi yoktur. Etkilemenin sağlandığı tankta (kontaktör) asit/hidrokarbon oranı 2:1'dir.



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

Sıcaklık aralığı 15 - 35°C olduğu için soğutma gereklidir. Primer alkilatin yeniden alkillemesini minimuma indirmek için, bütlenlerin iki veya üç katı kadar fazla olacak kadar izo-bütan kullanılır. Susuz HF kirlendiği zaman, ağır alkilat fraksiyonundan destilasyonla ayırarak kolayca regenere edilir. Reaktifleri, sulu fazla tutabilmek için sisteme yetenice basınc uygulanması gereklidir. Korozyon azdır ve ayrılan izo-bütan tekrar sisteme verilerek (recycle) sirkülasyon sağlanır.

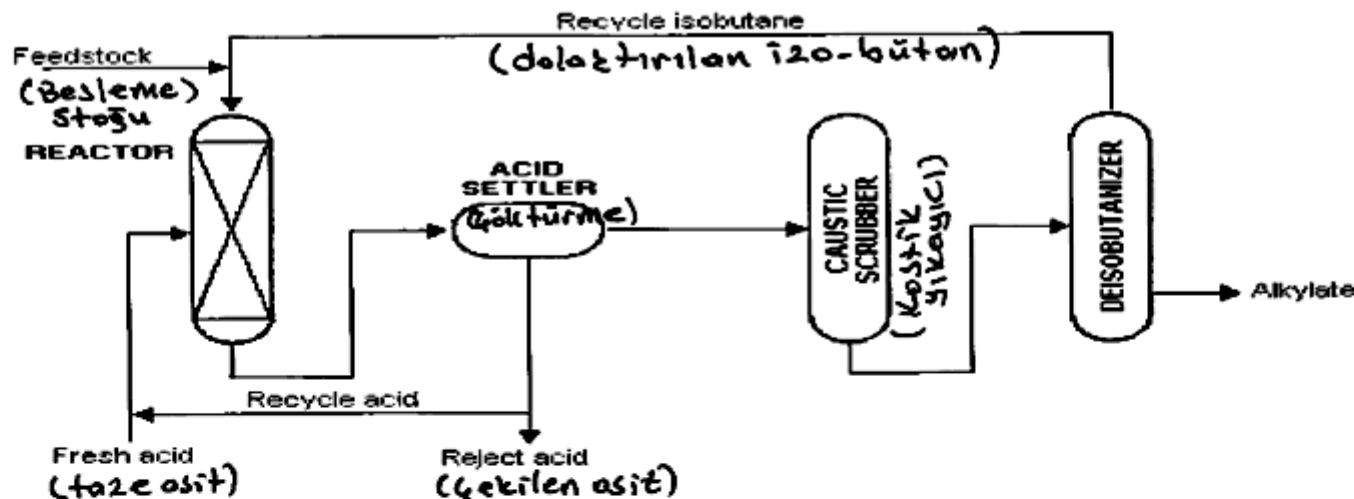
Phillips tarafından geliştirilen diğer HF alkilasyon prosesinde (Şekil 3.16(b)), stok olarak (besleme) kullanılan olefin ve izo-bütan kurutularak karıtma tankı / göltürme tankına beslenir. Göltürme tankında, asit hidrokarbonlardan ayrılır. Asit fabrikası göltürme tankının alt kısmından çekilerek tekrar reaktöre gönderilir. Üst fazda kalen hidrokarbon fazında, propan, n-bütan, alkilat ve sirkülé edilen izo-bütanın özüri bulunur. Bu faz, ana fraksiyonatöre yüklenir, üstte (faz) bulunan propan, izo-bütan ve HF'den oluşan faz karışımı depropanizere gönderilerek propan ayrılır. HF, HF sıvırıcıya gönderilerek.

rilerek uzaklaştırılır, daha sonra depolamaya gönderilir. Ana fraksiyonasyon ünitesinden çekilen i20-bütan tekrar reaktör/göktürücüye gönderilir. Fraksiyon ünitesinin en altında (faz) kalan aiklatlar (motor aiklatları) motor-yakıtlarıyla karıştırılmak üzere ayrıılır.

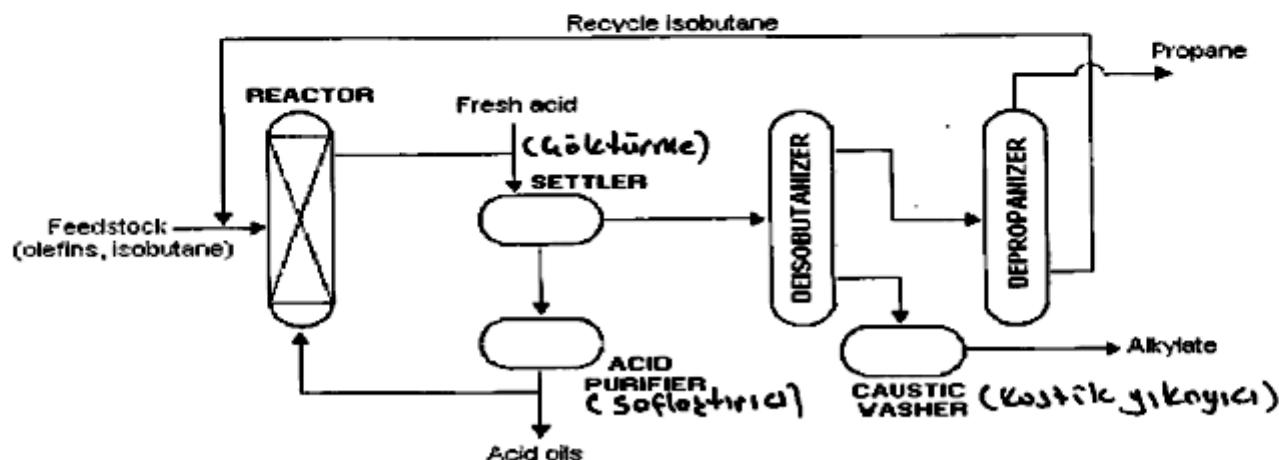
(Sekil 3.16(a))

(ii)  $H_2SO_4$  alkilleme prosesi :  $H_2SO_4$  alkilasyon ünitesinde, besleme stoğu olarak propilen, bütilen, amilen ve taze i20-bütan kullanılır. Stok gözelti, katalizör olarak kullanılan  $H_2SO_4$  ile (korozyonu minimumda tutmamak için, derisimi %85-95 arasında ayarlanır) etkileşmesi için reaktöre gönderilir. Reaktör, gözelti tabakalarla bölünmüştür. Bu tabakaların her biri içinde olefinler dağılacak şekilde beslenir.  $H_2SO_4$  ve i20bütanlar tabakadan tabakaya akarak gider. Reaktörden gikan ürünler, göktürücüye gönderilir. Burada, hidrokarbon ve asit fazları birbirinden ayrılır, asit tekrar reaktöre gönderilir. Hidrokarbon fazı; propan, n-bütan ve i20bütanların başarılı bir şekilde ayrılmasını sağlamak için, Sulu-sıcak kostik ( $NaOH$ ) ile yıkandır. Deriobütanızorden elde edilen aiklat, ya doğrudan motor-yakıtına karıştırılır ya da uçak benzinine

### (a) SULFURIC ACID ALKYLATION



### (b) HYDROGEN FLUORIDE ALKYLATION



ŞEKLİ 3-16. (a)  $H_2SO_4$  alkilosyon ; (b) Phillips HF alkilosyon proseslerinin basitleştirilmiş okunuş - çizelgeleri.

karistirilmabilecek, kalitede stok elde etmek için  
yeniden telenir. i20-bütan, yeniden sisteme geri  
gönderilir.

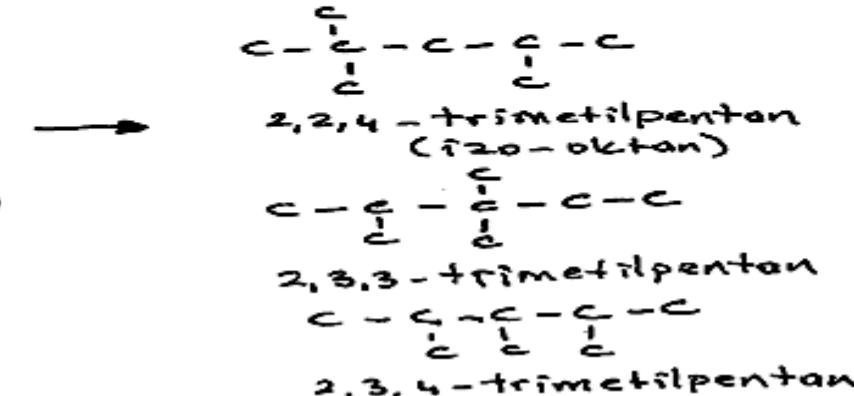
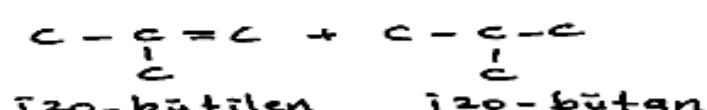
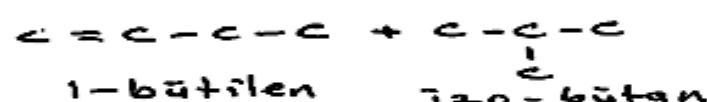
Almanya'da geliştirilen ve "Bergrus prosesi" olarak  
adlandırılan bir yöntemde, kömürün hidrojenasyonu ile  
yakut ürünlerini elde edilmektedir.

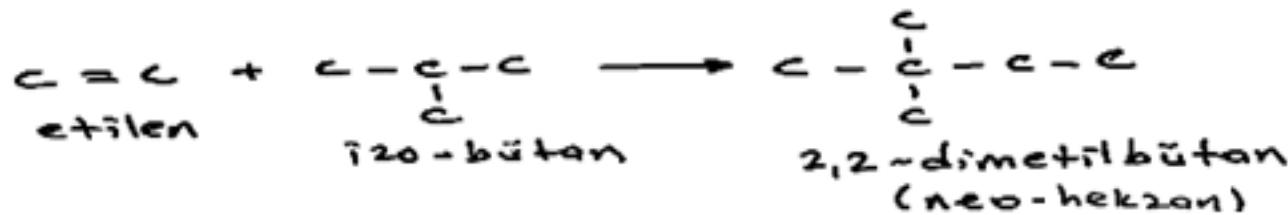
Yine Almanya'da "Fischer-Tropsch prosesi" adıyla  
bilinen bir yöntemde ise, hidrojenasyon prosesi  
ile CO ve H<sub>2</sub>'den motor yakıtları, endüstriyel  
öğekte üretilmektedir. M.W. Kellogg Co. firması,  
bu yöntemle Galician çok büyük bir fabri-  
kayı Güney Afrika'da kurmuştur.

### alkilasyon özeti:

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

Doymamış HC + i20-doymuş HC  $\xrightarrow{\text{Kat.}} \text{Doymuş dallanmış zincir}$





#### 4- Reforming

"Reforming" kelimesinin anlamı, orijinal molekülün büyütüleceği ile aynı olacak şekilde yeni moleküler oluşturmadır. Normal benzinin, naftaların ve doğal benzinin oktan sayısı düşük olduğu için, bu fraksiyonlar yüksek sıcaklık katalitik işlemi maruz bırakılır. Bu işlem yoğunlukla hidrojen ortamında yapılır. Bu işlem sırasında mevcut molekül kütlerinde degrieme olmaz ancak dallanmış zincir ve aromatik bileşiklere dönüştürülür. Bunun sonucunda, vurunuya karşı kayma oranı (anti-knock) yükselir. Bu proses, oldukça pahalıdır ancak geutesel etkilерden dolayı, oktan artırıcı olarak kullanılan Pb bileşiklerinin (TEL, tetraethyl lead) kullanımının kısıtlanması; bu prosesin (reforming - izomerleşme ve kraking kombinasyonu), motor yakıtları için oktan yükseltmenin başlıca yöntemi yapmıştır.

#### 4-1. Katalitik reforming

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

Aromatik bileşiklerin yüksek oktan sayısına sahip olması ve sistemin daha pratikliği sebebiyle günümüzde "termal Kracking" yönteminin yerini tamamen "katalitik reforming" almıştır. Prosesde katalizör olarak, alüminia üzerine yerleştirilmiş pt veya silika-alüminia ve alüminia üzerinde kromoksit kullanılır. Bunların之外, günümüzde renyum da katalizör olarak kullanılmaktadır (Grafik 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 Kracking benzininin oktan sayısı yükseltilmiş ayrıca uçak yakıtı ve kimyasal madde üretiminde kullanılan benzen, toluen, ksilener ve diğer aromatik hidrokarbonların üretimi ekonomik ve ticari olarak yapılmıştır. Prosesin adı, prosese kullanılan %25 pt

İheren  $Al_2O_3$  katalizörlü "Sabit-yatak sisteminde" (fixed-bed) kaynaklanmaktadır. Bu katalizör, rejenere edilmeden uzun süre kullanılabilmektedir. Bu proses, sürekli olarak sirküle ettirilen hidrojen ortamında gerçekleştirilen "hidroforming prosesinin" özel bir türüdür.

platforming prosesinde, ilk basamakta besleme ve pilacak nafta, tündeki safsizlikleri gidermek ve katalizörün bozunmasını azaltmak için ön işleme mazu bırakılır.

Şekil 3-10'da gösterilen proses bazlica aşağıdaki basamakları içermiştir:

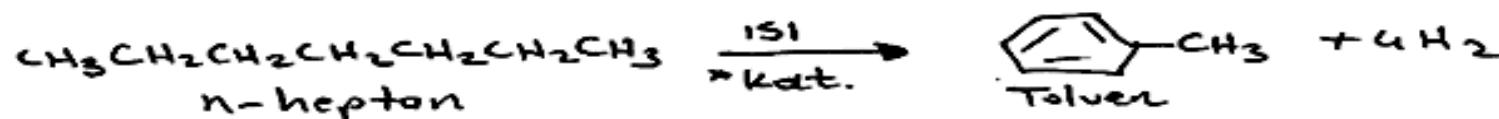
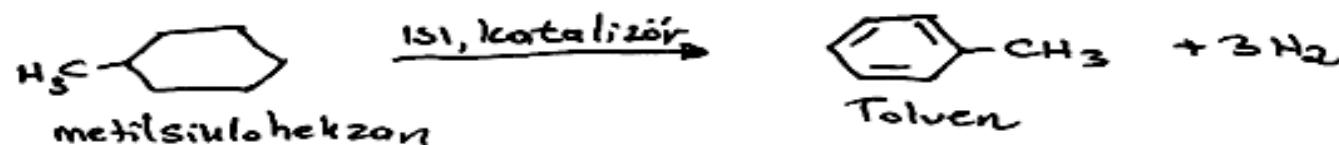
- Nafta besleme akımı, bir ön fraksiyatörde hazırlanır.
- Besleme akımı hidrojen ile karıştırılarak besleme akımı ön ısıticisine gönderilir ve sıcaklık yükseltilir.
- Sıcak nafta buharları; hidrojen (sirküle eden) ile etkileştirilerek, her biri ayrı ayrı ısıtılan ve birbirine seri olarak bağlanmış dört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

oluşan reaksiyonlar (temel) aşağıda gösterilmiştir:

1. Alikil siklopentanların sikloheksanlara izomerleşmesi,
2. Sikloheksanların aromatiklere dehidrojenasyonu,
3. Parafinlerin aromatiklere dehidrohaloformasyonu,
4. parafinlerin ve naftalinlerin hidrokrakingi,
5. olefinlerin hidrojenasyonu,
6. Parafinlerin izomerleşmesi,
7. Desülfürizasyon (küükürt giderme).

- Reaktörden çıkan ürünler, ısı değiştiricilerde soğutulur. ısı değiştiricilerde %90 oranında hidrojen elde edilir; sıkıştırılır ve sisteme gerr gönderilir. Anal 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 ksilenter gibi kendisini oluşturan bileşenlerine ayırtılır. Bazı reforming proseslerinde, Pt yanında renyum ve diğer soy metallerin kullanıldığı kombiné katolizörler (bimetallik katolizör) uygulanmaktadır.

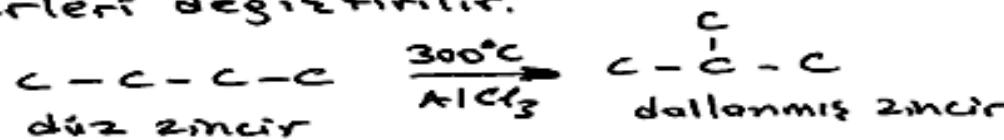
- reforming veya aromatiklestirme özet: Naftaların yüksek oktan sayıları ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Krakinge benzer ancak daha ucuza yükleme stokları kullanılır. Katalizör olarak; rengum, platin veya krom (III) oksit kullanılır.



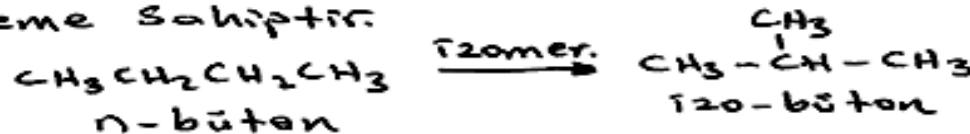
(Katalizör:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzerinde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

## 5- izomerizasyon

İzomerleşme prosesinde, molekülde atomların sayısı değişmeden yerleri değiştirilir. C



Bu dönüşüm prosesi, uçak benzinin esasını oluşturan alkilat yapmak için gereken 120-bütani sağlamanada çok büyük öneme sahiptir.



Proseslerde n-bütan gibi, n-pantan ve n-hekzan da  
karşı gelen izo-parafinlere izomerleştirilir: izomer-  
leştiriciliş n-pantan ve n-hekzan, benzin karışım-  
larına katılır.

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

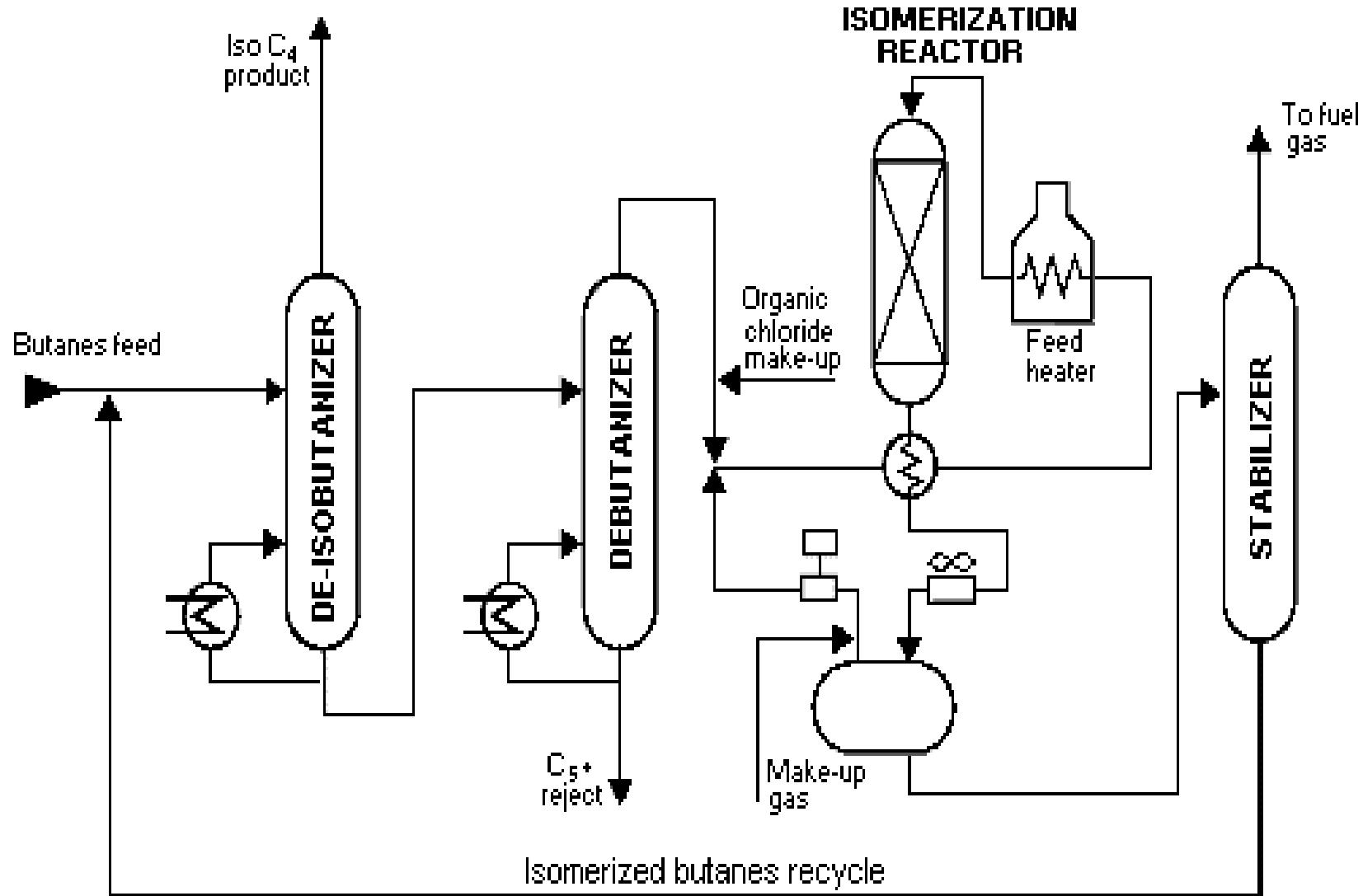
• izomerizasyon prosesleri : iki şekilde yapılır; (Şekil 13.17)

i)  $C_4$  (bütan) izomerizasyonu,

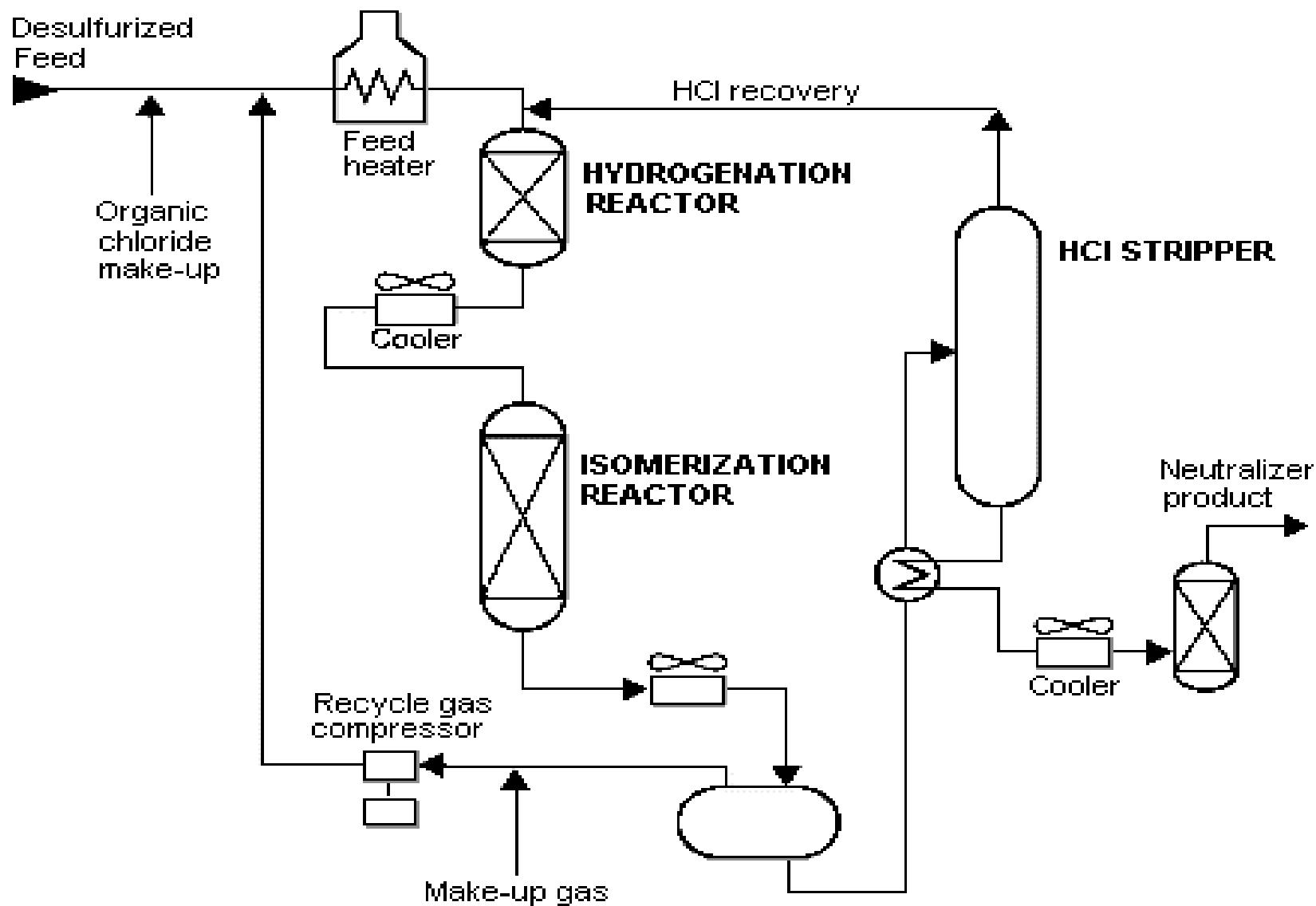
ii)  $C_5/C_6$  (pantan/hekzan) izomerizasyonu.

(i)'de alkilleme için gerekli besleme stoku 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 gözelti  
stok (besleme) olarak kullanılır. Gözelti, olefin oluğu-  
mumu önlemek için hidrojen ile karştırılır. Daha  
sonra  $230 - 340^{\circ}F$  ( $110 - 171,1^{\circ}C$ ) sıcaklık aralığında

# C<sub>4</sub> ISOMERISATION



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



200 - 300 psi (pound per square inch = 0,0680 atm) basıncı altında reaktöre gönderilir. Yüksek - basıncı ayıracından  $\text{H}_2$  buharlaştırılırak,  $\text{H}_2\text{C}$  ise sıvırıcı kolondan uzaklaştırılır. Geride kalan bütan karışımı fraksiyonatöre (dezobütanizer) gönderilerek  $n$ -bütan,  $i$ zo-bütan - dan ayrılır.

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

Tipik bir  $C_5/C_6$  izomerizasyon prosesinde, kurutulmuş ve sulfürü giderilmiş stok ham gözelti az miktarında organik klorürle karıştırılarak hidrojen ile sirküle edilir ve reaktör sıcaklığına kadar ısıtılır. Daha sonra 1. reaktördeki metal - destekli katalizör üzerrinden geçirilir, burada benzen ve olefinler hidrojenlenir. Daha sonra izomerizasyon reaktöründe gönderilerek, katalitik olarak  $i$ zo-parafinlere izomerleşmesi sağlanır. Reaktör ürünler soğutulur ve ürün ayıracıda ikideye ayrılır; sıvı ürün (izomerat) ve sirküle eden hidrojen - gaz akımı. Izomerat, kostik ve su ile yıkandır, osit sıvırılır, depolanmaya gönderilmeden önce stabilize edilir.

## 6. Hidrokraking

Hidrokraking; kraking ve hidrojenasyon proseslerinin birleştirilmesiyle yapılan iki basamaklı bir prosesidir. proseste, ağır besleme stöğu hidrojen ortamında katalitik kraking işlemine maruz bırakılarak arzu edilen ürünler elde edilir. proses; bir katalizör, hidrojen, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık içerişir.

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

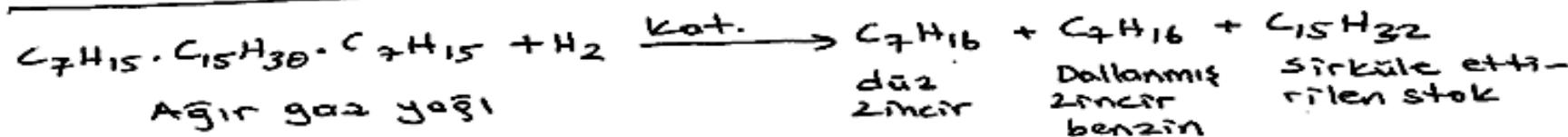
Hidrokraking prosesi, büyük oranda beslenen stöğun doğasına ve hidrojenasyon ile kraking (yanısmalı reaksiyonlar) reaksiyonlarının bağlı hızlarına bağlıdır.

Ağır aromatik besleme stokları, yüksek basınçlarda (1000 - 2000 psi) ve oldukça yüksek sıcaklıklarda ( $750 - 1500^{\circ}\text{F} = 398,89 - 815,56^{\circ}\text{C}$ ) özel bir katalizör (hydrogen ortamında daha hafif ürünlerde dönüştürülür. Besleme stöğu hafif parafinik bileşikleri içeriyorsa, hidrojenin en önemli görevi polisiklik aromatik bileşiklerinin oluşumunu önemektir.

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

Hidrokraking prosesiyle, alkilosyon besleme stöfünda kullanılacak olan oldukca fazla miktarda izo-büten üretir.

#### 6.4. Hidrokraking prosesi



Proses şekil 3.18'de gösterilmiştir.

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

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