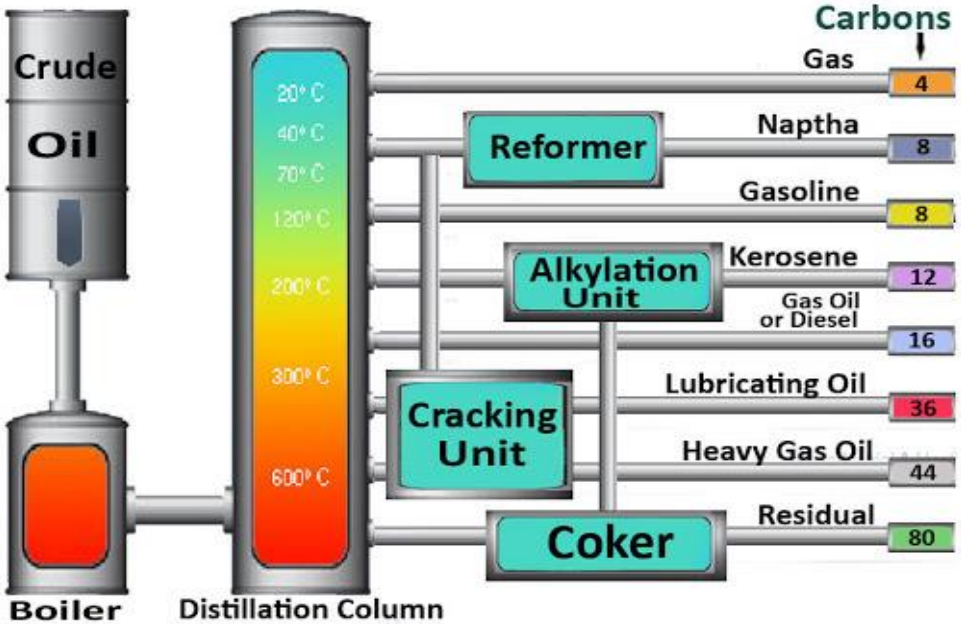
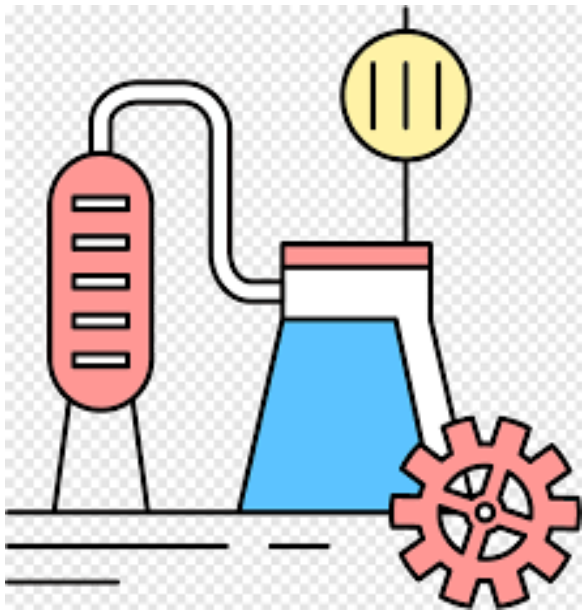


# Bölüm 3

# RAFİNASYON PROSESLERİ

## 6. Hidrokraking

Hidrokraking; kraking ve hidrojenasyon proseslerinin birleştirilmesiyle yapılan iki basamaklı bir prosestir. Proseste, 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 içerikleri 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 (yarışmalı reaks.) 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 bileşikleri içeriyorsa, hidrojenin en önemli görevi polisiklik aromatik bileşiklerinin oluşumunu önlemektir.

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

## 6.1. Hidrokraking prosesi

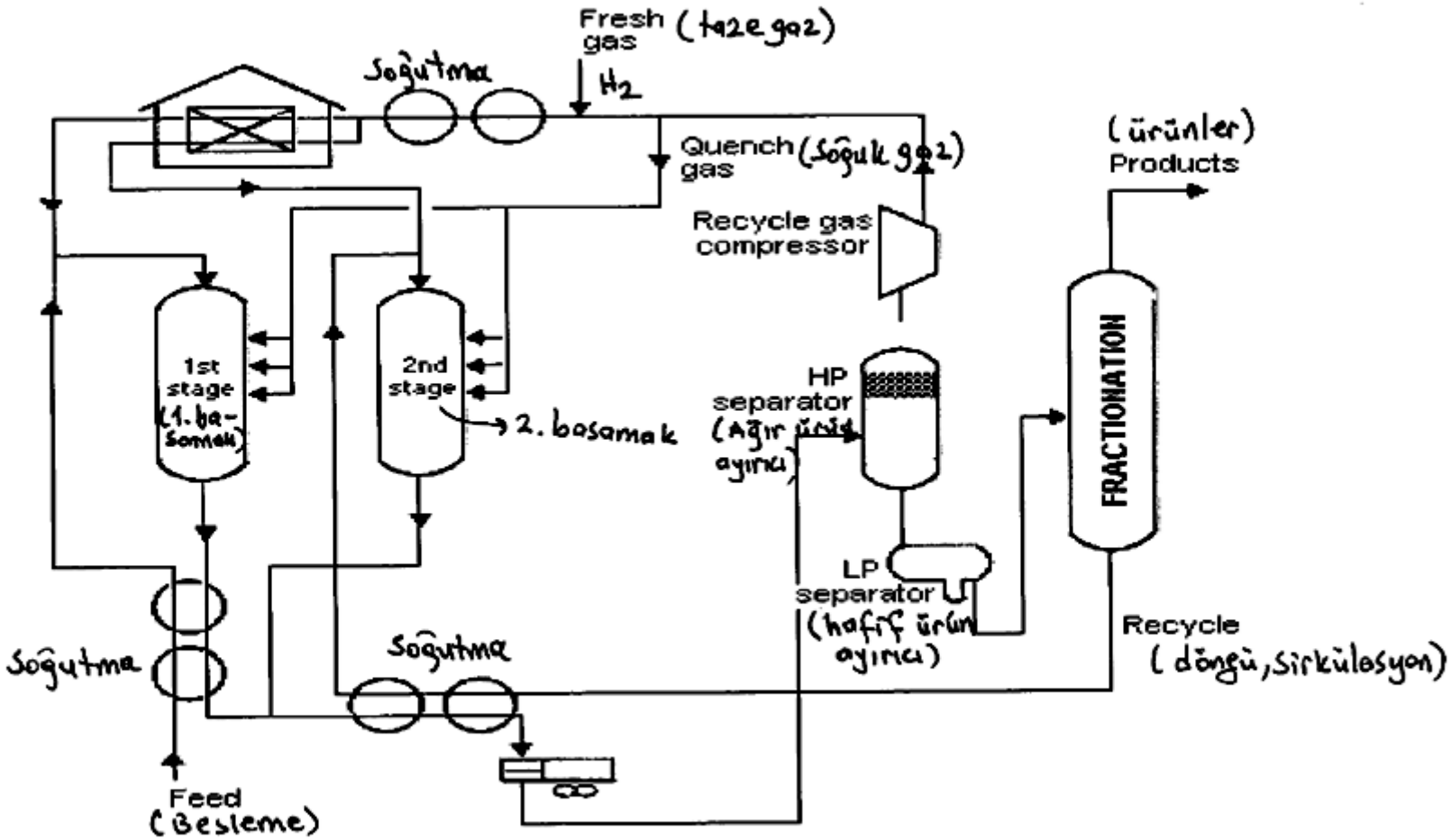
$$\underset{\text{Ağır gaz yağı}}{C_7H_{15}\cdot C_{15}H_{30}\cdot C_7H_{15}} + H_2 \xrightarrow{\text{kat.}} \underset{\text{düz zincir}}{C_7H_{16}} + \underset{\text{Dallanmış zincir benzin}}{C_7H_{16}} + \underset{\text{sirküle ettirilen stok}}{C_{15}H_{32}}$$

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 sıvılaştırılır ve hidrokarbon ayırıcıya gönderilir. Hidrojen besleme stoğuna geri gönderilir. Sıvı kısım,

# TWO-STAGE HYDROCRACKING

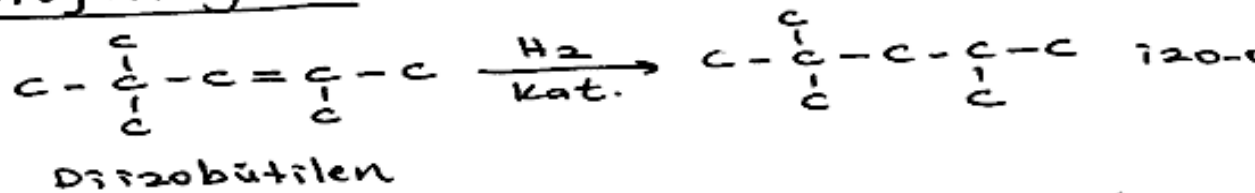



ŞEKİL 3.18. İki basamaklı hidrokraking prosesinin basitleştirilmiş akım-çizelgesi.

fraksiyonatöre yüklenir. Arzu edilen ürünlere (benzin bileşenleri, jet yakıtı ve gaz yağı) bağlı olarak fraksiyonatör, 1. basamak reaktör ürünlerinin bir bölümünü almak için çalıştırılır. Kerosen aralığındaki maddeler yan ürün olarak olmabilir veya fraksiyonatörün altında, gaz yağı ile birlikte bulunur.

Fraksiyonatörün en altındaki fraksiyon tekrar hidrojen gaz akımı ile karıştırılarak ikinci reaktöre gönderilir. Bu maddeler, ilk basamakta hidrojenasyon, kraking ve reforming işlemlerine maruz kaldığından ikinci basamakta ürün hidrojenden ayrılmış olur ve fraksiyonatöre yüklenir.

## 7. Hidrojenasyon




petrokimyasal proseslerde hidrojenasyon, doymamış bileşiklerden doymuş bileşikler elde etmek için kullanılır. Hafif naftalardan kaydırıcı yağlara kadar değişen besleme akımlarının hidrojenasyonu, kükürt, azot, oksijen, halojenler, diolefinler ve asetilenleri seçimli olarak

daha kullanışlı bileşiklere dönüştürmede kullanılır. Proses genellikle, 27,2 - 68 atm.'de, 205° - 400°C sıcaklık aralığında Ni katalizör kullanılarak uygulanır. Ağır yağların hidroğenosyonu ile, viskozite endeksi yüksek, karbon kalıntısı düşük ve yükseltgenme direnci yüksek benzin ve kaydırıcı yağ elde edilir. İzobütilenin polimerizasyonu ile elde edilen diizobütilen çoğu kez, daha uygun uçak benzini elde etmek için hidrojenlenir.

## 8. Yükseltgenme

Ham petrolden yükseltgenme reaksiyonları ile kullanışlı ürünler elde edilmesi, reçinemsi maddelerin oluşması sebebiyle oldukça zahmetlidir. Ancak, metanolden ve doğal gazdan kısmi yükseltgenme reaksiyonları ile formaldehit gibi bazı ürünler elde edilmektedir. Çalışmaların çoğu, parafinlerden doymuş yağ asitleri elde etmeye kaymıştır. Yanmış asfalt yükseltgenme ile yapılmaktadır. Sentez gazı ($H_2 + CO$), hidrokarbonların kısmi yükseltgenmesiyle elde edilmektedir. Bunun dışında, amonyak, metanol ve oxo-alkoller gibi pek çok ürün bu amaçla kullanılmaktadır.

## 3.4. Kimyasal İşlemler

Petrol ürünlerinin pazarlanabilir ürünlere dönüştürülmesi için, safsızlıkları gidermek amacıyla bir takım kimyasal işlemler uygulanır. Kullanılan özel işlemlere bağlı olarak, aşağıdaki amaçlardan bir çoğu sağlanır:

i. Rengin ayarlanması,
ii. Kokunun giderilmesi,
iii. Kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması,
iv. Zamk, reçine ve asfalt bazlı maddelerin uzaklaştırılması.
v. Hava ve ışığa karşı kararlılığın ayarlanması,
vi. Katkılara karşı hassasiyetin ayarlanması.

Bunlardan, kükürdün uzaklaştırılması ve kararlılığın geliştirilmesi kullanılan kimyasal işlemlerin önde gelenleridir. Otomobil egzoslarından sülfürik asit buharlarının atılması (emisyon; atmak, yaymak, salmak), katalitik konvertörlerin bulunmasıyla minimuma inmiştir. Ayrıca, motor yakıtlarındaki kükürt oranının azaltılması da buna katkıda bulunmuştur.

Kükürt, aşağıdaki proseslerle azaltılabilir:

i. Hidrojenasyon (ayrıca azot ve metalleri de uzaklaştırır),

ii. Kostik soda ($Na_2CO_3$) ile etkileştirme,
iii. Bir katalizör ortamında (Merox) sud kastik (NaOH) ile etkileştirme,
iv. Etanolaminler ile etkileştirme.

Sülfürün (kükürt) istenmeyen etkilerini en aza indirmek için çeşitli prosesler uygulanmaktadır. Bu uygulama sonuçunda, koku da kısmen giderilir. "Doctoring" olarak bilinen yöntemde, (Doktor işlemi) ham petrolün kokusu; daha keskin ve kötü kokulu bir bileşik olan "merkaptanların, (RSH = alkil tiyol=) sodyum plumbit ile daha az kokan disülfürlere dönüştürülmesiyle giderilir.

$$\underbrace{2\,RSH}_{\text{kötü kokulu merkapton}} + \underbrace{Na_2PbO_2}_{\text{Na-plumbit}} \longrightarrow \underbrace{(RS)_2Pb}_{\text{Pb-tuzu}} + 2NaOH$$

$$(RS)_2Pb + S \longrightarrow \underbrace{R_2S_2}_{\text{disülfür}} + PbS$$

Merkaptanların, disülfürlere yükseltgenmesi. $CuCl_2/O_2$ sistemi ile de gerçekleştirilmektedir. Benzin içinde, daha az sakıncalı olmasına karşın disülfür bileşiğinin bulunması bile istenmez. Kükürt, sadece hava kirliliğine ve korozyona sebep olmakla kalmaz, benzinin vuruntuya karşı koyma özelliğini de azaltır. Bundan dolayı, benzin içindeki kükürt giderilmeye çalışılır.

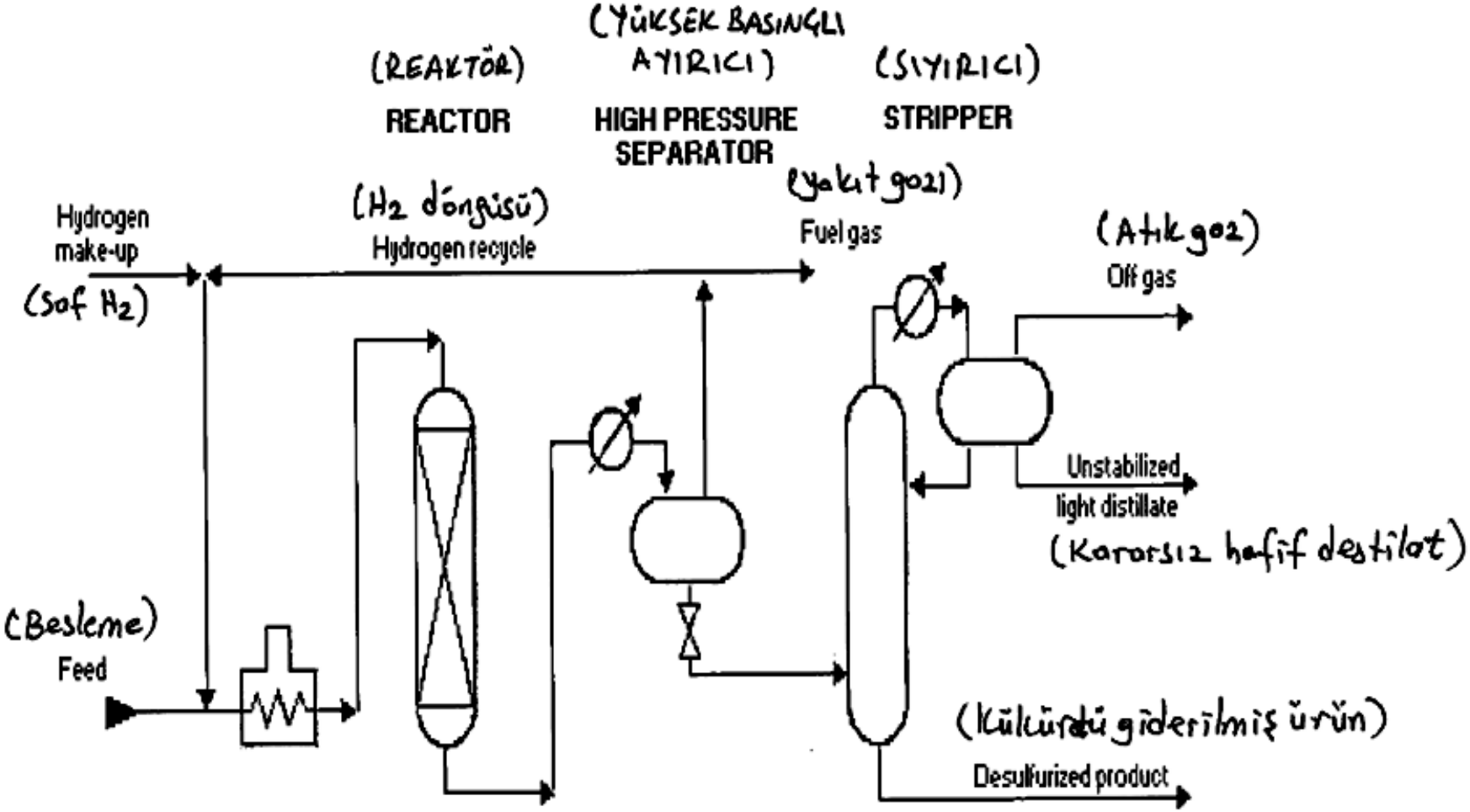
Bugün, kükürdün uzaklaştırılması için pek çok proses geliştirilmiştir. (Şekil 3.18a) Hidrojenleme işlemi ile, ağır fraksiyonlar ve reçineler içindeki kükürt oranı düşürülmüştür. Hafif fraksiyonlardan kükürdün uzaklaştırılması için, bir katalizör eşliğinde hidrojen veya hidrojen verici sıvıların kullanıldığı proseslerde, azot ve bazı metalik kirlilikler de ortamdan uzaklaştırılır. Kostik soda veya oksijen oluşturabilen uygun çözücüler kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemi, çoğunlukla hafif destilatlara uygulanır.

Günümüzde; reçine ve zamkların oluşumunu önlemek için, kimyasal işlemler yerine antioksidantlar kullanılmaya başlanmıştır. Reçine ve zamk oluşumunu önleyen bu maddeler (antigumming) arasında; α-naftol, sübstitüe katekoller, krezoller, benzil-p-aminofenoller ve bazı odun-katranı ile kömür katranı fraksiyonları sayılabilir.

## 3.5. Atık giderme ve iyileştirme/işleme prosesleri

Bu proseslerde temel olarak; kükürt, azot ve oksijen gibi organik kirlilikler; çözünmüş metaller ve anorganik tuzlar; suda emülsiyon oluşturan tuzlar petrol

# DISTILLATE HYDRODESULFURIZATION




ŞEKİL 3.18 (a): Kükürt giderme işlemi için örnek olarak verilmiş basitleştirilmiş bir akım-çizelgesi.

fraksiyonlarından uzaklaştırılır.

petrol rafinerileri, bir çok amaç için gerekli olan farklı işleme prosesleri içerir, fakat bunların içinde en öncelikli olanı, istenmeyen kükürt bileşiklerinin giderilmesine yönelik olarak geliştirilen proseslerdir.

Çeşitli ara ürünler ve son ürünler, orta destilatlar, benzin, kerosen, jet yakıtı ve asidik gazları içeren petrol, rafinasyonda kurutulur ve iyileştirilir. Benzinin iyileştirme işleminde, kükürtlü bileşikler ($H_2S$, tiyofen ve merkaptan), renk, koku ve yükseltgenme kararlılığı sağlamak için ortamdan uzaklaştırılır. Bu işlem, aynı zamanda $CO_2$ derişimini de azaltır.

İyileştirme işlemi, rafinasyon proseslerinde ara basamaklarda veya depolanmaya gönderilmeden hemen önce son ürünlere uygulanır.

İyileştirme prosesi, petrol fraksiyonlarının doğasına, ortamda bulunan safsızlıkların türüne ve derişimine bağlı olarak yapılır.

İyileştirme/işleme proseslerinde; asitler, bazlar, çözücüler, yükseltgenler ve adsorpsiyon maddeleri kullanılır.

- Asit, kostik veya kil işlemleri: En çok kullananılan asit sülfürik asittir. Sülfürik asitle İyileştirme proseslerinde, arzu edilmeyen doymamış hidrokarbonlar, kükürt, azot, oksijen bileşikleri, reçinemsi ve asfalt bazlı maddelerin ortamdan uzaklaştırılması kısmen sağlanmış olur. Ayrıca, bu asit petrolün renk, koku, kararlılık, karbon atıkları gibi pek çok özelliğin İyileştirilmesi/geliştirilmesi ve ortadan kaldırılmasında kullanılır.
- Kil/kireç İşlemleri, asit ile rafine edilmiş petrole uygulanır. Bu işlem ile, ortamda bulunan az miktardaki asfaltik ve diğer bileşikler uzaklaştırılarak ürün; renk, koku ve kararlılık bakımından İyileştirilir.
- Kostik ile İyileştirme proseslerinde, NaOH veya KOH kullanılır. Bu işlemde, naftenik asitler ve fenoller gibi organik asitler ile merkaptanlar ve $H_2S$ gibi kükürtlü bileşikler, kostik ile yıkama şeklinde ortamdan uzaklaştırılır. Ayrıca, metil alkol ve krezoller içinde çözünmüş kostik soda çözeltisi

içinde petrol fraksiyonlarından gelen bütün mer-
kaptanların, azot ve oksijen bileşiklerinin %99'unun
gözünmesi sağlanabilmektedir.

### 3.5.1. Kurutma ve İyileştirme

Geşitli rafineri birimlerinden gelen besleme stokları,
gaz işleme fabrikalarına gönderilir. Burada, alkil-
leme stoğu olarak kullanılacak olan büten ve bütan-
lar ortamdan uzaklaştırılır. Ağır bileşenler benzin
harmanlama ünitesine, gönderilirken, propan LPG
olarak kullanılmak üzere alınır, propilen ise petro-
kimyasallarda kullanılmak amacıyla ayrılır. Bazı
merkaptanlar, merkaptanlarla sulu ortamda reak-
siyon verebilen kimyasallarla (suda gözünen) ortam-
dan uzaklaştırılır. Ayrıca, kostik sıvı, dietanolamin
gibi amin bileşikleri ile sabit-yatak katalizör
sistemleri de iyileştirmede kullanılabilir.
Kurutma işlemi, ürün içindeki suyu uzaklaştıran
absorpsiyon ve adsorpsiyon maddeleri kullanıla-
rak yapılır. Bazı proseslerde kurutma ve iyileştirme
işlemleri, adsorpsiyon ve moleküler eleklerin aynı

anda kullanılması şeklinde uygulanmaktadır. Bununla ilgili prosesin akım-çizelgesi Şekil 3.19'da gösterilmiştir.

### 3.5.2. Kükürt dönüşümü

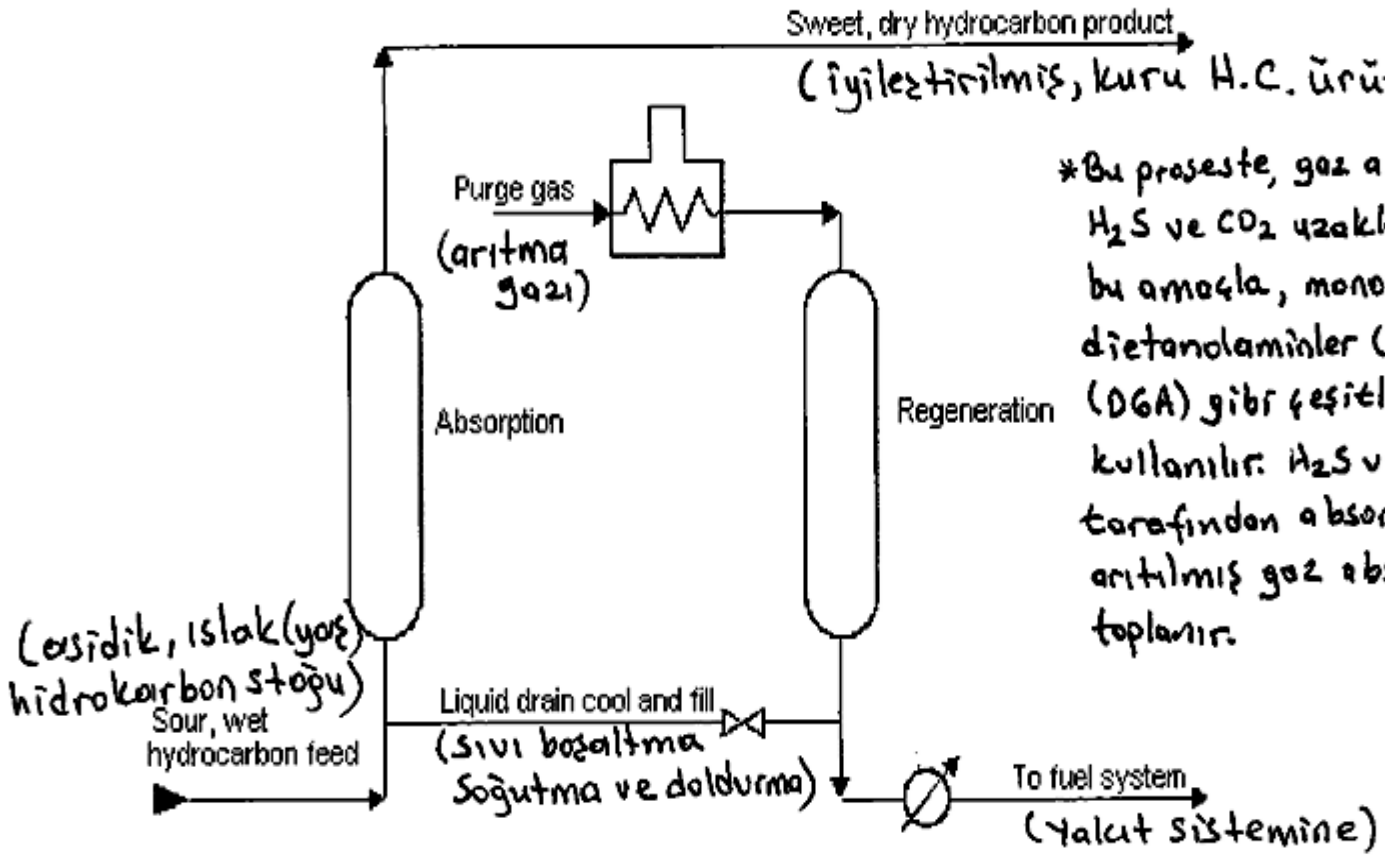
Bu işlemle, hidrokarbon akımı ve asidik gazlar içindeki $H_2S$ elementel kükürde dönüştürülür. Bu amaçla yaygın olarak, termal ve katalitik - dönüşüm reaksiyonlarını içeren "Claus prosesi" kullanılır. Proseste, kontrollü koşullarda $H_2S$ yakılarak elementel kükürt elde edilir. Gaz besleme akımlarından, hidrokarbonları ve suyu uzaklaştırmak için "ayırma/uzaklaştırma potaları" kullanılır. Gazlar, daha sonra katalizör ile etkileştirilerek ekstradan (ilaveten) kükürt dönüşümü sağlanır.

### 3.5.2. $H_2S$ yıkama

Hidrokarbon besleme stokları, katalizör zehirlenmelerini önlemek amacıyla içerdiği $H_2S$'ü uzaklaştırmak için öncelikle yıkanır. Sülfür giderme yöntemleri (desülfürizasyon) yöntemleri, besleme stoğuna ve kirliliklerin doğasına bağlı olarak; ortam sıcaklığında aktifleştirilmiş kömür üzerinde adsorpsiyondan, çinko oksitle etkileştirmeyi takiben yüksek sıcaklık katalitik hidrojenasyonu gibi farklı işlemleri içerir.

# MOLECULAR SIEVE DRYING AND SWEETENING*

(Moleküler elek üzerinde kurutma ve $H_2S$ ve $CO_2$'i uzaklaştırma)




*Bu proseste, gaz akımı içindeki $H_2S$ ve $CO_2$ uzaklaştırılır. Proseste bu amaçla, monoetanolaminler (MEA), dietanolaminler (DEA), diglikolamin (DGA) gibi çeşitli etanolaminler kullanılır. $H_2S$ ve $CO_2$ etanolamin tarafından absorplanır. Bu şekilde arıtılmış gaz absorberin en üstünde toplanır.

ŞEKİL 3.19. Moleküler elekli kurutma ve iyileştirme proseslerinin basitleştirilmiş akım-şizelgesi.

## 3.6. Diğer Rafineri İşlemleri

### 3.6.1. Isıtma İşlemleri

Rafineri proseslerinde, reaksiyon sıcaklığını sağlamak amacıyla besleme stokları destilasyon kulelerinde ısı değiştiriciler ve ısıtıcılar vasıtasıyla ön ısıtmaya maruz bırakılır. Buharın ve sıcak hidrokarbonların bir ünıteden başka bir üniteye taşınmasında ısıl içerikleri ısı değiştiriciler kullanılarak sağlanır. Isıtıcılar genellikle yürütülecek prosese göre tasarlanır ve çoğu silindir veya kutu şeklindedir. Proses ısısının büyük bölümü; rafinasyon veya doğal gazdan, destilatlardan ve atık yakıtların yakıt olarak yakılmasıyla elde edilir. Isıtıcılar, ham petrol ve reformer ön ısıtıcıları, koklaştırma ısıtıcıları, ve büyük hacimli yüksek sıcaklık kazanları üzerinde bulunur.

### 3.6.2. Soğutma İşlemleri

Reaksiyon ısısı, hava ve su ısı değiştiricileri, yüzgeç fanlar, gaz ve sıvı soğutucular, yoğunlaştırma başlıkları kullanılarak veya ısıyı diğer bir sisteme aktarmak şeklinde sistemlerden uzaklaştırılabilmektedir.

çoğu proses ünitelerinde, buhar-sıkıştırmalı-soğutma sistemleri bu amaçla yer almaktadır. Mekanik olarak çalışan bu sistem, bir evaporatör, kompresör, kondensör, kontrol ve boruları içerir. Genel soğutucular; su, alkol/su karışımları ve çeşitli glikol çözeltilerinden oluşur.

### 3.6.3. Besleme suyu

Besleme suyu, buhar elde etme sisteminin en önemli kısmını oluşturur. Buhar elde etmek için kullanılan su, sisteme zarar veren veya prosesi etkileyen çözünmüş kirlilikler ve minerallerden arındırılarak saflaştırılır. Asıltı halinde suda bulunan, mil, lağım ve yağ gibi (çamur şeklinde bulunur) atıklar pıhtılaştırılır veya süzülür. Ortamda bulunan $CO_2$ ve $O_2$ gibi çözünmüş gazlar, buhar kazanlarında korozyona sebep olacağı için hava gideme ve iyileştirme işlemleriyle ortamdan uzaklaştırılır.

Metalik tuzlar, $CaCO_3$'lar vb. gibi tuzları içeren çözünmüş mineraller, pullanma, korozyon ve türbin ağızlarında çökelek oluşumuna sebep oldukları için

kireç veya soda külü ile etkileştirilerek çöktürülür bu şekilde sudan uzaklaştırılır.

Buhar kazanlarında kullanılacak ham suyun özelliğine bağlı olarak, uygulamalarda aşağıda gösterilen beş basamaktan bir kısmı veya hepsi kullanılmaktadır.

- Berraklaştırma (Klarifikasyon)
- Çöktürme (Sedimentasyon)
- Süzme (Filitrasyon)
- İyon-değiştirme (ion-exchange)
- Hava giderme (Deaeration)

## 3.7. Atıksu İşlemleri

Atıksu, tipik olarak hidrokarbonları, çözünmüş maddeleri, asılı şeklindeki katıları, fenolleri, amonyak, sülfürler ve diğer bileşikleri içerir.

Atık sudan hidrokarbonları ve katıları ayırmak için öncelikle ön işlemler yapılır. Toplayıcı plakalar, ayırıcılar ve çöktürme havuzlarından oluşan bir proseste, hidrokarbonlar, yağımsı çamur ve katılar; süzme, köpük giderme ve ağırlıklarına göre ayırma yöntemleriyle ortamdan alınır. Sudaki bazı yağ emülsiyonları ayırmayı kolaylaştırmak için ısıtılır. Ağırlığa göre (kütle)

ayırma yöntemi, su ile suyla karışmayan yağ damlacıklarının öz kütlelerinin farklı olması özelliğine dayanır. Bunun sonucunda, yağ damlacıkları suyun yüzeyinde toplanır, bu şekilde uzaklaştırılır.

Asidik atık sular, amonyak, soda külü veya kireç ile nötralleştirilir. Bazik olanlar ise, $H_2SO_4$, $HCl$, $CO_2$ bakımından zengin baca gazları veya S ile etkileştirilir.

- İkincil işlemler: Ön işlemlerden sonra, asılı şeklindeki katılar sedimentasyon veya flotasyon (yüzdürerek uzaklaştırma) işlemleri ile ortamdan uzaklaştırılır. Daha az miktarda bulunan katılar, elenerek veya süzülerek uzaklaştırılır. Ayırmayı kolaylaştırmak için pıhtılaştırıcı (flokulasyon; yün şeklinde bir araya toplama, yumak) maddeler ilave edilebilir.

İkincil prosesler; atık suyun bekletme havuzlarında oksijenli (aerobik) veya oksijensiz (anaerobik) ortamda mikroorganizmaların biyoloğik bozunmaya uğratıldığı "aktifleştirilmiş çamur" prosesini de içerir. Yüksek adsorpsiyon özelliği olan "sabit yatoklu filitreleri" içeren malzemeler de proseste yer alır.

Ek işlemler ile, atık suda bulunan yağlar ve kimyasallar uzaklaştırılır.

Atık su içinde bulunan kükürtlü bileşikler ve/veya amonyak "sıyırma", fenoller ise çözücü ekstraksiyonu ile uzaklaştırılır.

- üçüncül işlemler : Bu işlemler, ortamdaki atıkların ya da yan ürünlerin boşaltılması sırasında oluşan kirlilikler için yapılır. Başlıca, klorlama, ozonlama, iyon-değişimi, ters osmoz ve aktifleştirilmiş karbon adsorpsiyonu vb. gibi işlemlerden oluşur.

Bazı kimyasalları yükseltgemek veya ortamdaki oksijen miktarını ayarlamak için atık su içerisine basınçlı oksijen gönderilir.

Sirküle ettirilen atık suyun soğutulması ve fenol atıklarını, nitratları ve amonyağı uzaklaştırmak için sırasıyla "hava spreyleme" ve "hava sıyırma" işlemleri yapılır.

## 3.8. Tuz Giderme

Ham petrol; su, anorganik tuzlar, asılı katılar ve suda çözünen metalleri (eser halde) içerir.

Rafinasyon proseslerinde ilk basamakta, korozyonun azaltılması, malzemelerdeki hatalar ve tıkanmalar ile proses ünitelerinde kullanılan katalizörlerin zehirlenmesini önleme çalışmaları yapılır.

Kirlilikler, tuz giderme (desalting, dehydration) işlemi ile yapılmaktadır. Başlıca iki çeşittir;

i. Kimyasal,
ii. Elektrostatik ayırma.

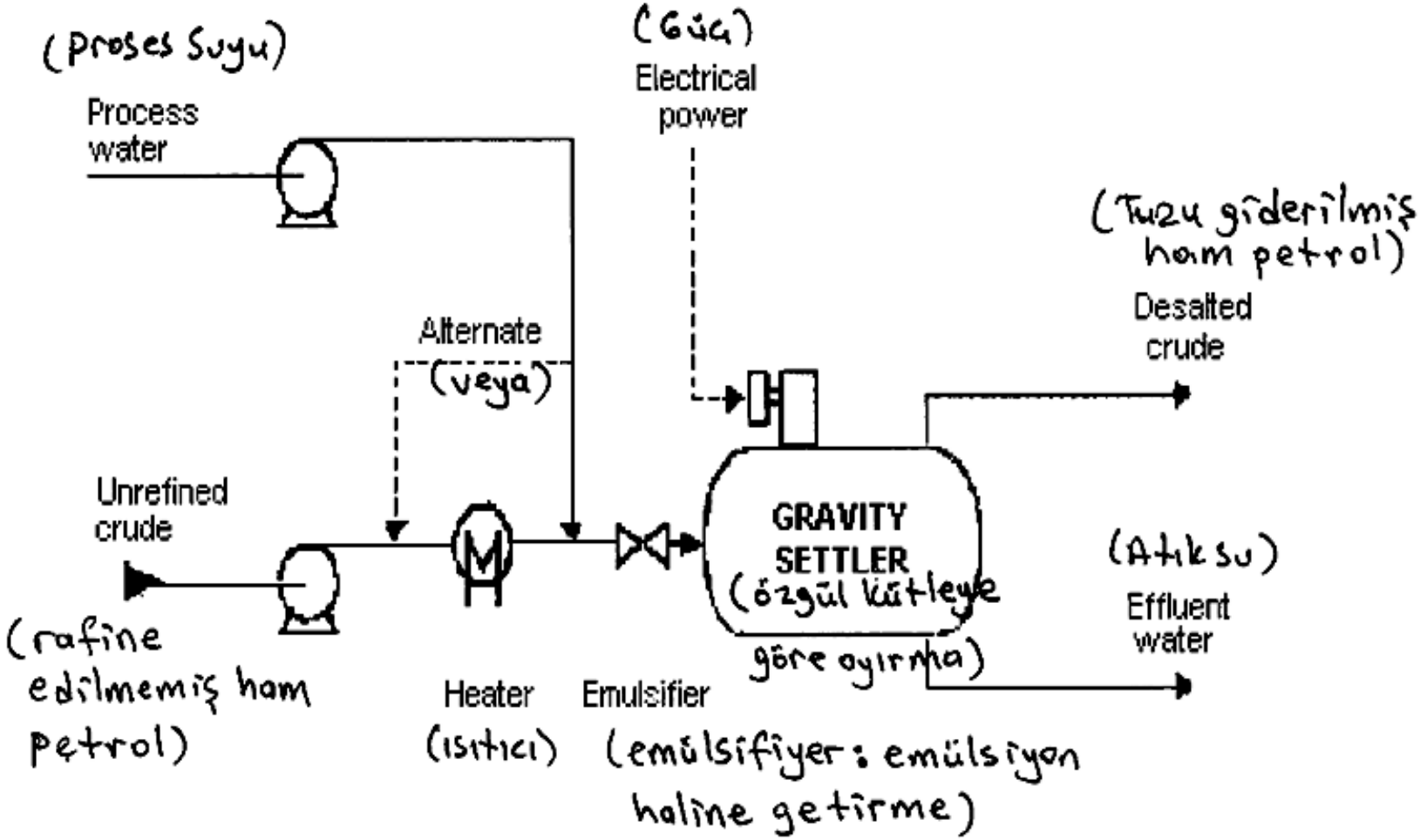
Her iki yöntemde de, sıcak su ekstraksiyon maddesi olarak kullanılır.

(i) yönteminde, tuzların ve diğer safsızlıkların çözünmesi veya suya tutunması için ısıtılmış ham petrole, su ve sürfaktan ilave edilerek bir çöktürme tankından süzülerek ayrılır.

(ii) yönteminde, çöktürme tankının altında su içinde bulunan yoğun kirlilikleri ayırmak için elektrik enerjisi kullanılır. Eğer safsızlıkların miktarı çok fazla ise, ortama sürfaktanlar ilave edilir (Şekil 3.20).

Daha az kullanılan üçüncü bir yöntemde, ham petrol "diatome (kizelgur) toprağı" ile karıştırılır ısıtılarak süzülür.

# ELECTROSTAITC DESALTING




ŞEKİL 3.20. Elektrostatik tuz giderme yöntemi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi.

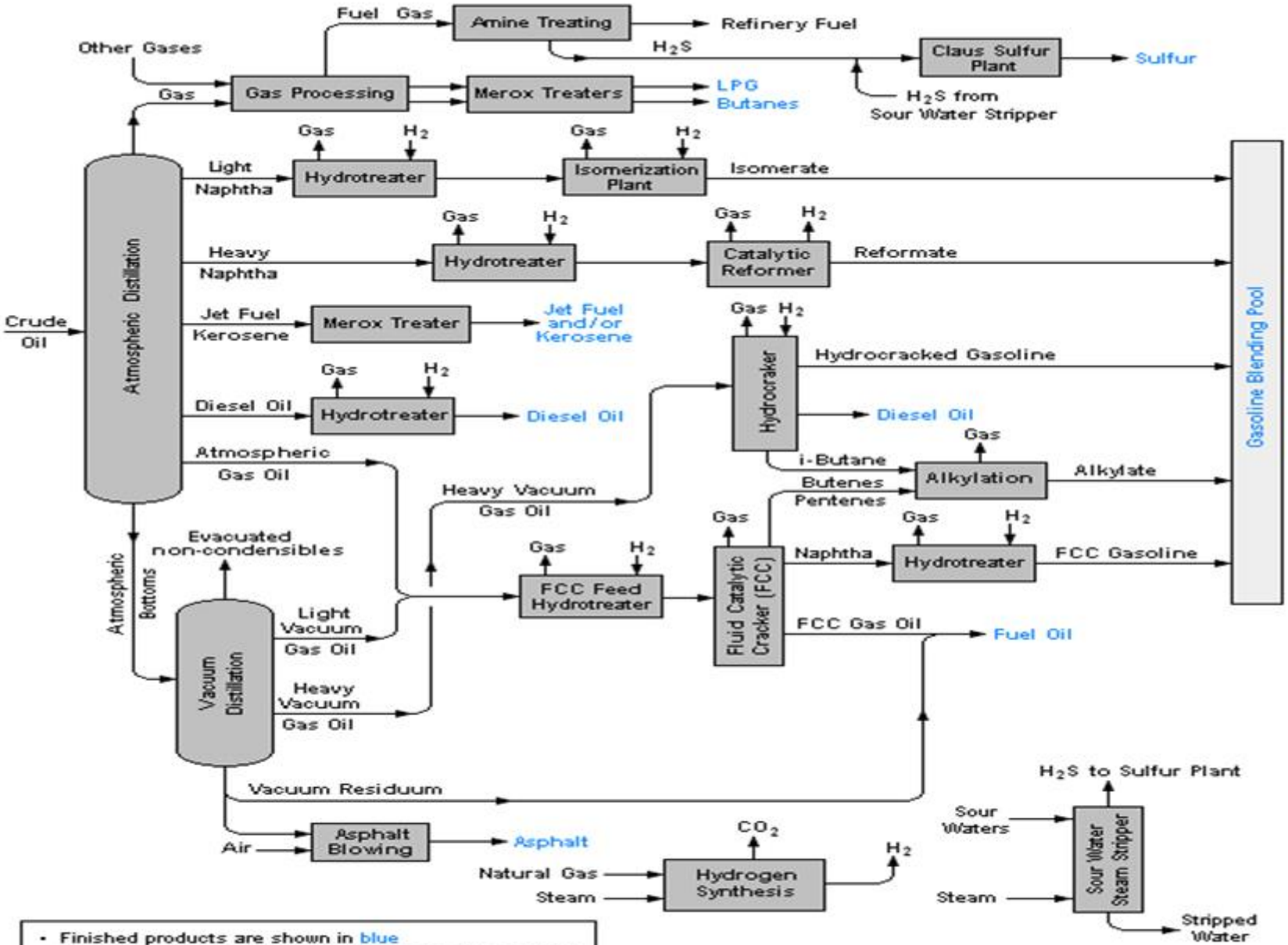
## HISTORY OF REFINING

| Year | Process name | Purpose | By-products, etc. |
|---|---|---|---|
| 1862 | Atmospheric distillation | Produce kerosene | Naphtha, tar, etc. |
| 1870 | Vacuum distillation | Lubricants (original)<br>Cracking feedstocks (1930's) | Asphalt, residual<br>coker feedstocks |
| 1913 | Thermal cracking | Increase gasoline | Residual, bunker fuel |
| 1916 | Sweetening | reduce sulfur & odor | Sulfur |
| 1930 | Thermal reforming | Improve octane number | Residual |
| 1932 | Hydrogenation | Remove sulfur | Sulfur |
| 1932 | Coking | Produce gasoline basestocks | Coke |
| 1933 | Solvent extraction | Improve lubricant viscosity index | Aromatics |
| 1935 | Solvent dewaxing | Improve pour point | Waxes |
| 1935 | Cat. polymerization | Improve gasoline yield & octane number | Petrochemical feedstocks |
| 1937 | Catalytic cracking | Higher octane gasoline | Petrochemical feedstocks |
| 1939 | Visbreaking | reduce viscosity | Increased distillate,tar |
| 1940 | Alkylation | Increase gasoline octane & yield | High-octane aviation gasoline |
| 1940 | Isomerization | Produce alkylation feedstock | Naphtha |
| 1942 | Fluid catalytic cracking | Increase gasoline yield & octane | Petrochemical feedstocks |
| 1950 | Deasphalting | Increase cracking feedstock | Asphalt |
| 1952 | Catalytic reforming | Convert low-quality naphtha | Aromatics |
| 1954 | Hydrodesulfurization | Remove sulfur | Sulfur |
| 1956 | Inhibitor sweetening | Remove mercaptan | Disulfides |
| 1957 | Catalytic isomerization | Convert to molecules with high octane number | Alkylation feedstocks |
| 1960 | Hydrocracking | Improve quality and reduce sulfur | Alkylation feedstocks |
| 1974 | Catalytic dewaxing | Improve pour point | Wax |
| 1975 | Residual hydrocracking | Increase gasoline yield from residual | Heavy residuals |

## OVERVIEW OF PETROLEUM REFINING PROCESSES.

| Process name | Action | Method | Purpose | Feedstock(s) | Product(s) |
|---|---|---|---|---|---|
| **FRACTIONATION PROCESSES** | | | | | |
| Atmospheric distillation | Separation | Thermal | Separate fractions | Desalted crude oil | Gas, gas oil, distillate, residual |
| Vacuum distillation | Separation | Thermal | Separate w/o cracking | Atmospheric tower residual | Gas oil, lube stock, residual |
| **CONVERSION PROCESSED--DECOMPOSITION** | | | | | |
| Catalytic cracking | Alteration | Catalytic | Upgrade gasoline | Gas oil, coke distillate | Gasoline, petrochemical feedstock |
| Coking | Polymerize | Thermal | Convert vacuum residuals | Gas oil, coke distillate | Gasoline, petrochemical feedstock |
| Hydro-cracking | Hydrogenate | Catalytic | Convert to lighter HC's | Gas oil, cracked oil, residual | Lighter, higher-quality products |
| *Hydrogen steam reforming | Decompose | Thermal/ catalytic | Produce hydrogen | Desulfurized gas, $O_2$, steam | Hydrogen, CO, $CO_2$ |
| *Steam cracking | Decompose | Thermal | Crack large molecules | Atm tower hvy fuel/ distillate | Cracked naphtha, coke, residual |
| Visbreaking | Decompose | Thermal | reduce viscosity | Atmospheric tower residual | Distillate, tar |
| **CONVERSION PROCESSES--UNIFICATION** | | | | | |
| Alkylation | Combining | Catalytic | Unite olefins & isoparaffins | Tower isobutane/ cracker olefin | Iso-octane (alkylate) |
| Grease compounding | Combining | Thermal | Combine soaps & oils | Lube oil, fatty acid, alky metal | Lubricating grease |
| Polymerizing | Polymerize | Catalytic | Unite 2 or more olefins | Cracker olefins | High-octane naphtha, petrochemical |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **CONVERSION PROCESSES–ALTERATION OR REARRANGEMENT** | | | | | |
| Catalytic reforming | Alteration/ dehydration | Catalytic | Upgrade low-octane naphtha | Coker/ hydro-cracker naphtha | High oct. Reformate/ aromatic |
| Isomerization | Rearrange | Catalytic | Convert straight chain to branch | Butane, pentane, hexane | Isobutane/ pentane/ hexane |
| **TREATMENT PROCESSES** | | | | | |
| *Amine treating | Treatment | Absorption | Remove acidic contaminants | Sour gas, HCs w/$CO_2$ & $H_2S$ | Acid free gases & liquid HCs |
| Desalting | Dehydration | Absorption | Remove contaminants | Crude oil | Desalted crude oil |
| Drying & sweetening | Treatment | Abspt/ therm | Remove $H_2O$ & sulfur cmpds | Liq Hcs, LPG, alky feedstk | Sweet & dry hydrocarbons |
| *Furfural extraction | Solvent extr. | Absorption | Upgrade mid distillate & lubes | Cycle oils & lube feed-stocks | High quality diesel & lube oil |
| Hydrodesulfurization | Treatment | Catalytic | Remove sulfur, contaminants | High-sulfur residual/ gas oil | Desulfurized olefins |
| Hydrotreating | Hydrogenation | Catalytic | Remove impurities, saturate HC's | Residuals, cracked HC's | Cracker feed, distillate, lube |
| *Phenol extraction | Solvent extr. | Abspt/ therm | Improve visc. index, color | Lube oil base stocks | High quality lube oils |
| Solvent deasphalting | Treatment | Absorption | Remove asphalt | Vac. tower residual, propane | Heavy lube oil, asphalt |
| Solvent dewaxing | Treatment | Cool/ filter | Remove wax from lube stocks | Vac. tower lube oils | Dewaxed lube basestock |
| Solvent extraction | Solvent extr. | Abspt/ precip. | Separate unsat. oils | Gas oil, reformate, distillate | High-octane gasoline |
| Sweetening | Treatment | Catalytic | Remv $H_2S$, convert mercaptan | Untreated distillate/gasoline | High-quality distillate/gasoline |




- Finished products are shown in blue
- Many refineries also include vacuum residuum cokers
- The "other gases" entering the gas processing unit includes all the gas streams from the various process units

# 3. BÖLÜMÜN SONU