



RAFİNERİ İŞLEMLERİ

Prof. Dr. Selim ÇETİNKAYA

1

İçerik

- Giriş
- Petrol rafinerisinin amacı nedir?
- Rafineri dışı ve rafineri işlemleri
- Ham petrol nasıl ürünlere dönüşüyor?
 - Ayrıştırmalar
 - Kimyasal reaksiyonlar
 - Ana ekipmanlar
 - Kirlenmenin en aza indirilmesi

Rafineri işlemleri

- Ham petrolün hemen hemen tamamı çeşitli yöntemlerle benzin ve diesel yakıtına dönüştürülebilir de, bu hem ekonomik değildir hem de piyasada başka ürünlere de ihtiyaç duyulmaktadır.
- Bir rafinerinin amacı, düşük değerli ham petrolü mümkün olan en verimli, faydalı ve çevreci yollardan yüksek değerli ürünlere çevirmektir.



Tüpraş, İzmit

Rafineri işlemleri...

Rafinerilerde yapılan temel işlemler:

- Ham petrolü fraksiyonlarına ayırmak
- Düşük oktanlı bileşikleri yüksek oktanlı bileşiklere dönüştürmek
- Çok ağır bileşenleri ağır yağlara dönüştürmek
- Ağır yağları benzin, diesel ve jet yakıtına dönüştürmek
- Petrol gazlarından sıvı yakıtlar elde etmek
- Reaksiyonla sülfür/nitrojeni uzaklaştırmak
- Ürün özelliklerini karşılamak üzere ara akışları karıştırmak

Rafineriler

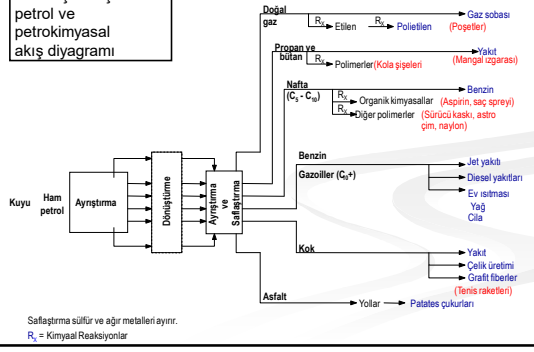


Rafineriler...

Ham petrolün fiyat ve kalitesi devamlı değişmektedir. Ürünlerin özellikleri ve fiyatı da sürekli değişmektedir. Hükümetlerin kuralları da ilave zorluklar oluşturmaktadır. Ham petrol ve ürünler arasında çok fazla fiyat farkı bulunmamaktadır.

Rafineriler...

Basitleştirilmiş petrol ve petrokimyasal akış diyagramı



Ana rafineri ürünleri

- LPG (Propan/bütan)
- Benzin (yüzlerce hidrokarbonun karışımı)
- Jet yakıtları
- Diesel yakıtları
- Isıtma yakıtları
- Gresler
- Asfaltlar
- Kok

Ham petrolden yararlı ürünler nasıl elde edilir?

Rafineri işlemleri



Tüpraş İzmit

Ayrıştırma - distilasyon

- Büyük distilasyon kuleleri
- Atmosferik distilasyon
- Vakum distilasyonu
- Tipik boyut: 150,000 varil/gün
- 600°C



Sağdaki kulede distile edilen ham petrolü ısıtan ocakların üç bacası

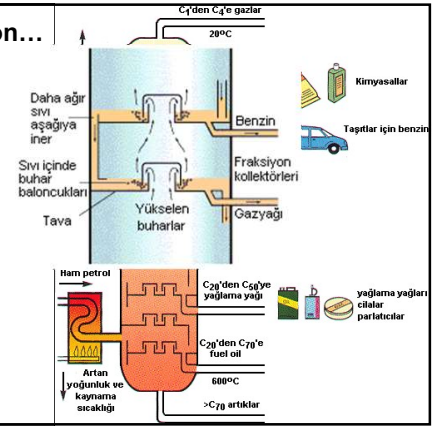
Diğer ayrıştırmalar

- Flash
- Absorbsiyon
- Adsorbsiyon
- Ayrıştırma (su/yağ)

Distilasyon

- Rafineri işlemlerinin başlangıcını ham petrolün distilasyonu oluşturmaktadır.
- Distilasyon, ham petrolden damıtma yoluyla petrol ürünlerinin elde edilmesi işlemidir.
 - Atmosferik distilasyon (ısıtma ve damıtma)
 - Vakum distilasyonu (ağır hidrokarbonların yüksek sıcaklıkta bozulmasını önlemek için çok düşük basınçta distilasyon)
- Bu işlemin yapıldığı yere de distilasyon (ya da fraksiyon) kulesi denir.
- Distilasyon kulesi, yaklaşık 30 m yüksekliğinde, 4 m çapında ve içinde 60 cm aralıklarla yerleştirilmiş delikli raflar bulunan çelikten yapılmış bir kuledir.

Distilasyon...



Distilasyon...

- Isıtıcıda yaklaşık 600°C'ye kadar ısıtılan ham petrol, kuleye gönderilir.
- Kulenin sıcaklığı alt kısımlarda fazla, yukarıya doğru çikıldıkça azalmaktadır.
- Buharlaşma sıcaklıkları yüksek olan bileşikler alt, düşük olanlar ise üst raflarda yoğunlaşmaktadır.
- Kulenin çeşitli raflarından alınan ürünler, bazı özel işlemler uygulanarak arzu edilen ürünlere dönüştürülür.
- Distilasyonla elde edilen ürünlerin yüzdeleri piyasa ihtiyacına uygun değildir.
- Sadece distilasyondan elde edilen benzine (%25) piyasa ihtiyacı karşılanmaya çalışılırsa diğer ürünler (%75) piyasa ihtiyacının çok üstünde olacaktır.
- Distilasyondan sonra petrol ürünlerine birçok işlemler uygulanarak arz talep dengesi sağlanmaktadır.

Distilasyon...

Adı	Karbon zinciri uzunluğu	Kaynama aralığı /°C
Petrol gazları	1-4	<5
Nafta (uçak benzini)	5-9	20-180
Benzin	5-10	20-200
Gazyağı	10-16	180-260
Diesel yakıtı	14-20	260-340
Yağlama yağı	20-50	370-600
Fuel oil	20-70	330 üstü
Artıklar	>70	Distile edilemez

Reaksiyonlar

Rafinerideki hemen hemen tüm reaksiyonlarda reaksiyonun hız ve seçiciliğini artıran özel **katalistler** kullanılır. Bu aynı zamanda verimi artırarak, istenmeyen yan ürünleri de azaltır.



Diğer rafineri işlemleri

- **Kraking:** Buharlaşma noktaları yüksek olan ağır hidrokarbonların, ısı ve basınç (termal kraking 400-500°C, 1-50 atm) ya da bir katalizör (katalitik kraking, silika alümina ve nikel oksit) aracılığı ile parçalanarak düşük buharlaşma dereceli hafif hidrokarbonların elde edilmesi işlemidir.
 - Bu işlemlerle ham petrolden elde edilen benzin yüzdesi %40-60'a kadar çıkarılabilmektedir.
- Örnek:

$$C_{14}H_{30} \rightarrow C_7H_{16} + C_7H_{14}$$

Tetradekan heptan heptilen (hepten)
- Bu iki yeni hidrokarbon da benzin grubundadır.
- Elde edilen ürünler genellikle doymamış olduğundan, oktan sayıları yüksektir.

Diğer rafineri işlemleri...

■ Hidro kraking

- H_2 + ağır yağ → benzin + diesel
- 290°C 150°C 230°C

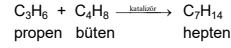
■ Katalitik kraking

- Ağır yağ → benzin + propilen, bütan, diğer "hafif ürünler"
- 290°C 150°C

Diğer rafineri işlemleri...

- **Polimerizasyon:** Prensipten olarak kraking işleminin tersidir. Aynı gruptan gazların ısı ve basınç (50 bara kadar basınç, 700°C'ye kadar sıcaklık), bazen de katalizörlü bir ortamda birleştirilerek sıvı hidrokarbonlar oluşturması işlemidir. Ürünlerin oktan sayıları yüksektir.

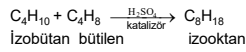
Örnek:



Diğer rafineri işlemleri...

- **Alkilleme:** Polimerizasyondan farkı, farklı gruptan ve genellikle hafif olefin gazları ile izoparafin gazlarının bir katalizör aracılığı ile birleştirilerek yüksek oktanlı (100'ün üzerinde) dallı zincir yapılı sıvı parafinler elde edilmesi işlemidir.
- İşlem, düşük sıcaklık (10°C) ve basınçta (4,45 bar) yapılır.

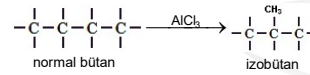
Örnek:



Diğer rafineri işlemleri...

- **İzomerizasyon:** Moleküler yapının yeniden düzenlenerek izomerlerin elde edilmesi işlemidir.
- Genellikle bütan ya da pentan bir katalist odasından geçirilerek izomerleri oluşturulduktan sonra izopentan havacılık benzininin uçuculuğunu düzenlemekte kullanılırken, izobütanda alkilleme ünitesine verilir.
- İşlemin yapıldığı odanın basıncı 14,8 bar ve sıcaklığı 150°C kadardır.

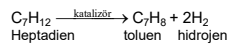
Örnek:



Diğer rafineri işlemleri...

- **Reformlama (yeniden biçimlendirme) :** Isı, orta düzeyde basınç ve katalizör yardımıyla, düşük değerli hafif naftanın (buharlaşma aralığı 20-180°C) yüksek oktanlı benzin bileşiklerine dönüştürülmesi işlemidir.
- Örneğin katalitik reformlama ile hafif nafta, benzin bileşikleri olan aromatlere dönüştürülür.

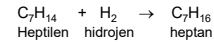
Örnek:



Diğer rafineri işlemleri...

- **Hidrojenleme:** Hidrojen ekleme işlemidir.
- Polimer benzin gibi doymamış yakıtlar genellikle sıkılaşmaya meyilli olduklarından hidrojenlenerek doymuş bileşiklere çevrilirler.
- Oktan sayısında önemli bir değişiklik olmamaktadır.
- Kurşun tetra etil ($Pb(C_2H_5)_4$) ya da kurşun tetrametil ($Pb(CH_3)_4$) eklenmesine elverişlidir.
- İşlem 450-500°C sıcaklık ve 700 bar'a kadar basınçta gerçekleştirilmektedir.

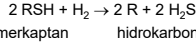
Örnek:



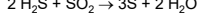
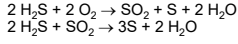
Diğer rafineri işlemleri...

■ Sülfürün uzaklaştırılması

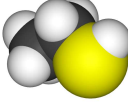
Hidrodesülfürizasyon:



Sülfür kazanımı (H_2S 'nin element sülfüre dönüştürülmesi):



Merkaptan: Genel formülü RSH olan sülfür içeren organik bileşik (R herhangi bir radikal, özellikle etil merkaptan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. **Tiol** de denir.



Benzin

Benzin rafinerideki çok sayıda akışın karışımıdır.

Benzin yılın zamanı ve coğrafi bölgeye göre değişen birçok kriteri karşılamalıdır.

□ Bazı kritik özellikler:

- Buhar basıncı
- Oktan
- Aromatikler / benzen içeriği
- Sülfür içeriği

□ Benzin için gerekli kalite kriterleri

- Vuruntu derecesi
- Yoğunluk
- Distilasyon aralığı
- Sülfür ve kurşun miktarı

Diesel yakıtı

■ Diesel yakıtında 8 den 30'a kadar karbon atomlu hidrokarbonlar bulunabilmektedir. Dolayısıyla yoğunluğu daha fazladır.

■ Önemli kalite kriterleri

- Tutuşma performansı (setan sayısı)
- Distilasyon aralığı
- Yoğunluk
- Dökülme noktası
- Parlama noktası
- Viskozite
- Tutuşma noktası sıcaklığı

■ Benzine oranla sülfür miktarı 7-14 kat daha fazladır.

Yakıtların özellikleri

Ana fiziksel ve kimyasal özellikler

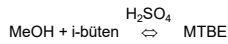
ÖZELLİK	BENZİN	DIESEL	METANOL	ETANOL
Formül	$\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ arası hidrokarbonlar	$\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ arası hidrokarbonlar	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Kompozisyon (% ağırlık)				
karbon	85 - 88	85 - 88	37,5	52,2
hidrojen	12 - 15	12 - 15	12,5	13,1
oksijen	ihmal	ihmal	50,0	34,7
Stoikiyometrik hava/yakıt oranı	14,5/1	14,5/1	6,5/1	9/1
Isıl değer (MJ/L)	31,9	35,6	15,8	21,2
Kaynama sıcaklığı (°C)	27 - 225	185 - 380	65	78
Research (araştırma) Oktan Numarası (RON)	91 - 97	Uygulanamaz	106 - 115	105 - 121*
Motor Oktan Numarası (MON)	82 - 88	Uygulanamaz	82 - 92	90 - 95*
Setan sayısı	Uygulanamaz	45 - 55	Uygulanamaz	Uygulanamaz

*Laboratur motor research ve motor oktan derecelendirme işlemleri saf alkoller için uygun değildir. Karışımların etkin oktan sayıları önemli ölçüde katkıların kompozisyonuna bağlıdır.

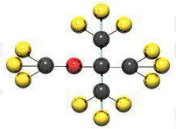
Yakıt katkıları

■ Benzinin vuruntu direncini artırmak için içerisinde 0,3-0,4 g/L kadar kurşuntetraetil (TEL) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ya da kurşuntetrametil (TML) $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ katılmakta, bu ürünlerin yanma odasında artık bırakmasını önlemek üzere ayrıca dibrometilen (Br_2 (C_2H_4)) de katılmaktaydı.

■ Kurşunlu bileşiklerin yasaklanmasından sonra bu ihtiyaç, hacimsel olarak %11 MTBE (Metil Tertiari Bütil Eter) veya % 5,7 etanol eklenerek de karşılanabilmektedir.



~80°C'de metanol ve izobüten gazı
Sülfürik asit katalist görevi yapar.

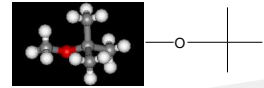


Yakıt katkıları...

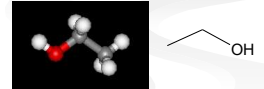
■ Vuruntu önleme ve BTX yerine oksijenatlar

□ Yüksek oktan sayıları (> 100)

- Benzinin yanmasına ilave oksijen sağlayarak CO emisyonlarını azaltır.
- Yeni formül benzinler, geleneksel benzine oranla daha az uçucu bileşik (BTX) konsantrasyonuna sahip olduğundan hidrokarbon emisyonları daha azdır.
- Uzun süreli sağlık etkileri şimdilik bilinmemektedir.



Metil tertiyari-bütil eter (MTBE)



Etanol

Yakıt katkıları...

MTBE'nin alternatifleri... Benzine alkilatlar veya etanol (tahıl alkolü) karıştırılır. Alkilatlar izobütanın olefinlerle reaksiyonu ile oluşturulur, dallanmış alkanlar içerir ve aromatik miktarları azdır.

Alkilat formül: $C_8H_{14}(CH_2)_2$ Özg ağı.: 0,93

Yakıt katkıları...

Benzine katılan çeşitli vuruntu önleyici katkılar

Bileşik	Formül	Bağlı etkinlik*
Anilin	$C_6H_5NH_2$	33,9
Benzen	C_6H_6	332
Toluen	$C_6H_5CH_3$	298
Xlen	$C_8H_{10}(CH_3)_2$	271
Etanol	C_2H_5OH	161
Etil iyodid	C_2H_5I	52,5
Dietil Selenid	$(C_2H_5)_2Se$	7,25
Dietil Tellürid	$(C_2H_5)_2Te$	2,54
Tetraetil Kalay	$(C_2H_5)_4Sn$	22,4
Tetraetil Kurşun	$(C_2H_5)_4Pb$	1,00
Nikel karbonil	$Ni(CO)_4$	1,80
Dimetil Kadmiyum	$(CH_3)_2Cd$	41,7
Titanyum tetraklorid	$TiCl_4$	21,7
Monometil anilin	$C_6H_4NHCH_3$	27,8
Tripenilamin	$(C_6H_5)_3N$	1020
MMT**	$CH_3(C_2H_4MnCO_3)$	1,30
Amonyak	NH_3	-67,8
İsofil nitrit	$C_3H_7NO_2$	-2,88

* 1 gram kurşun tetra etile eşdeğer vuruntu direnci etkisi yapması için gereken miktar (g)

** Metilsayklopentadieni manganiz trikarbonil

Yakıt katkıları...

■ Diesel yakıt katkıları

Diesel yakıtlarına katılan katkılar deterjanlar, dispersantlar, metal pasifleştiriciler, pas ve korozyon inhibitörleri, setan geliştiricileri, akış geliştiricileri, duman azaltıcıları gibi oldukça çeşitlidir.

Diesel yakıtına %5 oranına kadar katılan belirli tutuşma hızlandırıcılar bulunmaktadır.

Katkılar bölgesel tutuşma noktaları oluşturarak yakıtın kendi kendine tutuşma sıcaklığını düşürme görevi yaparlar. Böylece, gecikme periyodunu kısaltarak, yanmanın başladığı anda yanma odasında daha az yakıt birikmesi nedeniyle yanmanın ikinci periyodundaki basınç artış oranını azaltarak diesel vuruntusunu önlerler.

Örneğin, yapılan bir testte %5 etil nitrat ile tutuşma gecikmesi 3° kısalmış ve maksimum silindir basıncı 7584 kPa'dan 6757 kPa'ya azalmıştır.

Diesel yakıt katkıları

Katkı tipi	Fonksiyonu
Setan sayısı geliştiriciler	Setan sayısını yükseltmek tutuşma kalitesini geliştirir, ilk hareketi iyileştirir, beyaz dumanı azaltır.
Yağlayıcılık geliştiriciler	Yağlamayı geliştirir, daha iyi enjektör ve pompa yağlaması sağlar.
Deterjanlar/ Dispersant (dağıtıcı) lar	Temiz enjektörler, daha iyi spray deseni
Antioksidanlar	Depolama ömrünü artırır, oksidasyonu önler, sakızı ve çökelti oluşumunu azaltır.
Stabilizörler	Oksidasyonu önler ve depolama ömrünü artırır.
Metal pasifleştiriciler	Yakıttaki bakır bileşiklerini pasifleştirir ve böylelikle depolama süresini artırır.
Biyositler	Bakteriyel ve mantar büyümesini önler, yakıt filtresi tıkanmasını önler.
Akma noktası depresanları	Düşük sıcaklıkta çalışabilme, soğuk akış özelliklerini iyileştirir.
Bulutlanma noktası depresanları (önleyiciler)	Parafinlerin çözünme sıcaklığını azaltır.
Buz önleyiciler	Yakıt hattının donmasını önler.
Köpük önletici katkılar	Depoya doldurma sırasındaki köpürmeyi azaltır.
Duman azaltıcılar	Daha tam yanmayı teşvik eder, egzoz dumanını azaltır.
Pas önleyiciler	Yakıt sistemi ve depolarındaki pas oluşumunu azaltır
Emülsiyon önleyiciler	UsedYakıttan suyun ayrılmasını artırır.
Boyalı	Yasal şikayetlerde yakıt tipini belirlemede kullanılır.

Artıkları dönüştürme reaksiyonları

Artık "vanilin dibi" – distilasyon kulelerinin dibinde kalan materyaldir.

Koklama

Artık + ısı → kok + ağır yağ
> 480°C katı 290°C

Çeşitli yakıtların özellikleri

Solunsel	Density [kg/l]	Main Constituents [Pt by mass]	Boiling Point [°C]	Lower limit of Vaporization [kJ/kg]	Specific Calorific Value [MJ/kg]	Ignition Temperature [°C]	Theoretical Air/Fuel Ratio [kg/kg]	Ignition Limit [Pt by volume of air in air]
Regasit Gazoline	0,715 to 0,765	80 C 14 H 21	23 to 212	380 to 500	42,7	300	14,8	0,6 to 8,0
Parafin Gazoline	0,750 to 0,780	86 C 18 H 38	25 to 242	-	43,5	400	14,7	-
Anilins Gazoline	0,730 to 0,750	85 C 15 H 11	180	-	43,5	500	-	0,3 to 8,0
Katrolene	0,710 to 0,730	87 C 17 H 36	170 to 260	-	43,0	235	14,5	0,2 to 7,5
Diesel Fuel	0,815 to 0,855	86 C 18 H 38	160 to 360	200	42,5	250	14,5	0,4 to 7,5
Cinder Oil	0,760 to 0,800	80 to 83 C 16 to 18 H 34 to 38	25 to 300	222 to 325	39,8 to 40,1	220	-	0,6 to 6,5
Lignite Tar Oil	0,850 to 0,900	84 C 18 H 36	200 to 300	-	40,2 to 41,0	-	13,5	-
Bitumens Coal Oil	1,000 to 1,100	89 C 17 to 21 H 30 to 36	300	-	36,4 to 36,5	-	-	-
Parafin [C ₁₂ H ₂₆]	0,63	83 C 16 H 34	36	352	43,4	285	13,4	1,4 to 7,8
Hexane [C ₆ H ₁₄]	0,66	84 C 16 H 34	69	331	41,7	240	13,2	1,2 to 7,4
Heptane [C ₇ H ₁₆]	0,68	84 C 16 H 34	98	319	41,4	220	13,2	1,3 to 6,7
Octane [C ₈ H ₁₈]	0,69	84 C 16 H 34	100	307	41,6	210	13,2	1,0 to 6,0
Nonane [C ₉ H ₂₀]	0,68	92 C 18 H 38	106	304	40,2	230	13,3	1,2 to 6,0
Decane [C ₁₀ H ₂₂]	0,67	91 C 18 H 38	149	304	40,6	230	13,4	1,2 to 6,0
Nitro [C ₆ H ₅ NO ₂]	0,88	91 C 18 H 38	144	339	40,6	400	13,7	1,0 to 7,0
Etiler [C ₂ H ₅ NO ₂]	0,72	64 C 14 H 11	35	377	34,3	170	9,7	1,3 to 20,0
Anilins [C ₆ H ₅ NO ₂]	0,79	62 C 14 H 11	27	323	30,5	540	9,4	2,3 to 13,0
Etiler [C ₂ H ₅ NO ₂]	0,70	53 C 11 H 9	70	304	30,8	430	9,0	3,3 to 15,0
Metanol [CH ₃ OH]	0,79	38 C 12 H 11	65	1110	19,7	430	6,4	5,5 to 20,0

Çeşitli yakıtların özellikleri...

Substance	Density [kg/m ³]	Main Components [% by mass]	Boiling Point [°C]	Specific Calorific Value [MJ/kg]	Ignition Temperature [°C]	Theoretical Air/Fuel Ratio [kg/kg]	Ignition Limits [% by volume of gas in air]
Liquefied Gas	2.25	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	-20	46.1	400	15.5	1.5 to 15.0
Natural Gas	0.83	50 H 8 CO 39 CH ₄	-162	47.7	-	-	-
Hydrogen (H ₂)	0.090	100 H	-253	120.0	500	34.0	4.0 to 77.0
Carbon Dioxide (CO ₂)	1.25	100 CO	-91	10.05	605	2.3	12.5 to 75.0
Methane (CH ₄)	0.72	75 C 25 H	-162	50.0	650	17.2	5.0 to 15.0
Acetylene (C ₂ H ₂)	1.17	93 C 7 H	-81	48.1	305	13.3	1.5 to 80.0
Ethene (C ₂ H ₄)	1.36	80 C 20 H	-88	47.5	515	17.3	2.0 to 14.0
Ethene (C ₂ H ₄)	1.26	86 C 14 H	-102	44.1	425	14.7	2.3 to 36.0
Propane (C ₃ H ₈)	2.00	82 C 18 H	-43	46.3	470	15.6	1.0 to 9.5
Propane (C ₃ H ₈)	1.92	86 C 14 H	-47	45.8	450	14.7	2.0 to 11.0
Butane (C ₄ H ₁₀)	2.70	83 C 17 H	-10	45.6	365	15.4	1.5 to 8.5
Butane (C ₄ H ₁₀)	2.50	85 C 14 H	-5	45.2	-	14.8	1.2 to 9.0

SON