

KATKI MADDELERİ

Ref. e-makaleleri, Petrol, Petrol Kimyası , Yakıtlar Yağlar

Katkı maddeleri, yakıtlar, yağlar veya diğer ürünlere performanslarını artırmak amacıyla çok az miktarlarda (çoğu kez ppm seviyelerinde) ilave edilen ve yakıtta (veya diğer ürünlerde) çözünebilen kimyasal maddelerdir. Petrol ürünlerinde kullanılan katkı maddeleri genellikle petrol bazlı hammaddelerden elde edilirler.

Katkı maddelerinin tür ve yapıları, ne kadar gerektiği kullanılacağı ürünlere göre değişir. Örneğin, benzin, dizel yakıtı, jet yakıtı, uçak benzinleri, yağlama yağları, v.s., gibi çeşitli ürünler veya karışımlarda kullanılan katkı maddelerinin bazıları aynı veya benzer olabilir, bazıları tamamen farklı olabilir, veya ürüne göre özel katkı maddeleri kullanılabilir. Örneğin, uçak benzinlerinde özel oktan sayısı artırıcı ve boya katkı maddeleri kullanılırken, jet yakıtlarında bu maddeler kullanılmaz, özel korozyon ve buzlanma önleyiciler kullanılır. (Ürüne özel katkı maddeleri her ürün için ilgili bölümde belirtilmiştir.)

Katkı maddelerinin değerlendirilmesi, seçimi ve onayı çeşitli komiteler ve alt komitelerden oluşan Ulusal ve/veya Uluslararası geniş organizasyon kuruluşlarınca yapılır. Komiteler ürünlere göre oluşturulursa da genel olarak aşağıdaki birimlerden oluşur:

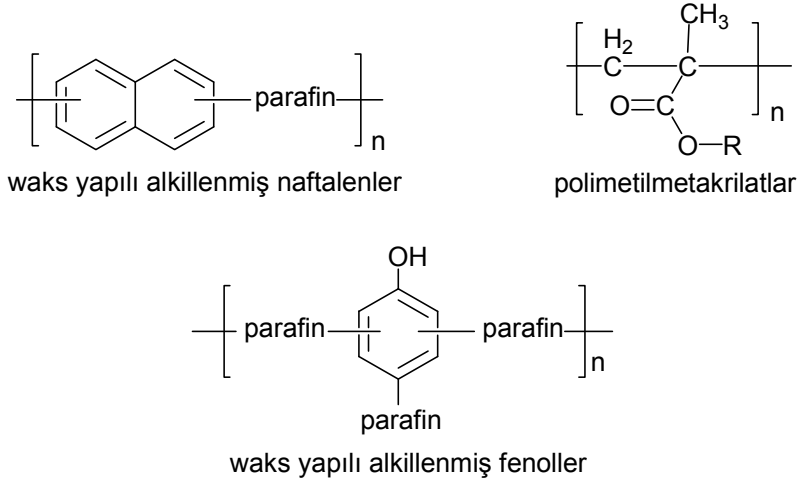
- Rafineriler, bireysel olarak.
- Petrol rafinasyon organizasyonları.
- Petrol pazarlama organizasyonları.
- Katkı maddeleri ve ekipman üreticileri,
- Ürüne göre imalatçı firmalar (örneğin, LPG, benzin, motorin, için otomotiv ve motor üreticileri, basınçlı kaplar üreticileri; jet ve uçak yakıtları için uçak malzemeleri ve motorları üreticileri gibi).
- İlgili Devlet düzenleme kuruluşları.
- Özel-İlgili gruplar ve danışmanlar.

Akma Noktası Düşürücü Katkı Maddeleri

Akma noktası düşürücüler, parafinik (waks yapılı) bileşikler içeren hidrokarbon karışımlarının (bunlara stoklar denir) düşük sıcaklıklarda akışkanlıklarını sağlamak veya iyileştirmek amacıyla kullanılan katkı maddeleridir. Örneğin, parafinik bazlı hampetrollerden üretilen madeni yağlar bu tür karışımlara tipik örneklerdir; bunlar soğutulduğunda ince mumsu tanecikler kristallenerek ayrılır, birarada toplanarak büyük katı yapılara (aglomerler) dönüşürler; yağ viskozlaşır ve giderek tamamı katı bir kütleye dönüşür.

Akma noktası düşürücüler, waks kristallerinin oluşmasını ve aglomerasyonunu engellerler; petrol bazlı stokların akma noktasını 5-25 °F daha aşağıya kadar düşürürler. Sentetik bazlı stoklar parafinik bileşikler içermediklerinden bu tür katkı maddelerine gerek olmaz.

Tipik akma noktası düşürücüler waks yapılı alkilenmiş naftalenler, çapraz bağlı waks alkilenmiş fenoller, vinil asetat/fumarik asit ester kopolimerleri, vinil asetat/vinil eter kopolimerleri, stiren-ester kopolimerleridir.



Aşınma önleyici ve aşırı yük katkı maddeleri

Aşınma önleyici ve aşırı yük (veya aşırı basınç) katkı maddeleri, yağlama yağlarına, yüzeyler arasında oluşturduğu yağlayıcı film tabakasının (sınır yağlama) di-

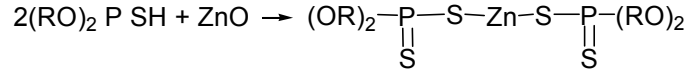
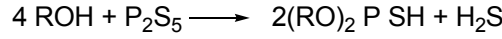
rencini artırarak kopmasını, dolayısıyla yüzeylerin birbirleriyle temas etmelerini önlemek için ilave edilen katkı maddeleridir.

Aşınma Önleyici Katkı Maddeleri

Aşınma, birbiri üzerinde hareket eden yüzeylerde, yüzeyler arasındaki boşluğun değişmesi sonucu oluşan metal kaybıdır; sürekli olması halinde malzeme bozulur. Metal-metal teması, yüzeyler arasına film yapıcı maddeler ilave edilerek engellenir; bu bileşikler fiziksel absorpsiyon veya kimyasal reaksiyonlarla yüzeyleri korur.

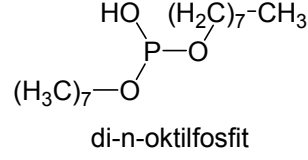
Aşınma önleyici katkı maddeleri arasında organik fosfitler, sülfürlenmiş olefinler, çinko ditiyofosfatlar, alkali bileşikler (nötralleştirici olarak) ve polar moleküller (fatty oiller, asitler ve esterler gibi) sayılabilir.

Motor yağlarında kullanılan çinko ditiyofosfatlar oksidasyon önleyici, aşınma önleyici ve yatak korozyonu engelleyici gibi çok amaçlı bir katkı maddesidir. Bu bileşiklerin elde edilmesi aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir; R=alkil veya aril grubudur.



Aşırı Yük Katkı Maddeleri

Hidrolik akışkanları ve dişli yağları gibi yağlara, yüksek yük-taşıma kapasitesi ve yüksek kuvvetleri iletme özelliği kazandırmak için aşırı yük (veya aşırı basınç, EP) katkı maddeleri ilave edilir. EP katkı maddeleri fosforlu, sülfürlü ve klorlu bileşiklerdir; bu bileşiklerdeki fosfor, sülfür ve klor atomları sürtünme/yüksek yük (sıcaklık ve basınç) koşullarında metallerle reaksiyona girerek metal yüzeyinde koruyucu metal kompleksleri meydana getirir ve kontrolsüz aşınmayı engeller. Tipik bir EP katkı maddesi di-n-dioktilfitalattır.



Biyosidler

Yakıtlar rafinerilerden çıktıklarında sterildirler, ancak hava ve suda bulunan mikroorganizmalar nedeniyle hemen kirlenirler. Bu mikroorganizmalar bakteriler ve mantarlardır; bunlar sulu ortamlarda, fosfor varlığında, orta sıcaklıklarda, bazıları havalı ortamlarda, bazıları havasız ortamlarda zamanla artan derecelerde çoğalırlar. Mikroorganizmaların çoğalması belirli seviyelere ulaştığında biyosid katkı maddelerine gerek olur. Biyosidler, hem yağda ve hem de suda çözünebilir maddeler olmalıdır; böylece her iki fazdaki mikropları da yok edebilir; kullanılma konsantrasyonu 200-600 ppm aralığıdır.

Biyosidler mikroorganizmaların büyüme ve çoğalmalarını engellerler, ancak tankın veya ekipmanın yüzeyinde ağır bir biyokütle oluşmuşsa, biyosidler bu toplulukların derinliklerine girip yaşamalarını durduramaz ve oluşmuş biyokütleyi yok edemezler, bu gibi hallerde tankın boşaltılması ve mekanik olarak temizlenmesi gerekir. Biyosidler mikroorganizmaları (bakteriler ve mantarlar) öldürmek için hazırlanmış kimyasal maddelerdir, zehirlidirler; bu nedenle biyosid içeren herhangi bir atık (özellikle de su) uygun yöntemlerle yok edilmelidir. Yakıt tanklarında su seviyesinin en az düzeyde, hatta mümkünse sıfır düzeyinde tutulması gerekir. Yakıtlar yüksek sıcaklık rafineri prosesleri dolayısıyla sterildir, fakat hava veya suda bulunan mikroorganizmalarla kısa sürede kirlenirler.

1. Sulu ortamlar; mikroorganizmaların çoğu sulu ortamları sevdiklerinden biyo çoğalma yakıt-su ara yüzeyinde yoğunlaşır.
2. Yiyecek; mikrop çoğalması için bazı elementel yiyeceklere gereksinim vardır; bunlardan fosforlu maddeler çok önemlidir ve biyo çoğalmayı engellemek için yakıtlardaki fosforlu bileşiklerin konsantrasyonu yeteri kadar düşük olmalıdır.
3. Yüksek ortam sıcaklığı; biyo çoğalmayı destekler.
4. Hava; bazı organizmaların havaya gereksinimleri vardır (aerobik), bazıları ise havasız ortamlarda (anaerobik) yaşarlar ve çoğalırlar.

5. Zaman; mikroorganizmaların çoğalmaları zamanla paralel olarak artar. Az miktarlarda, hatta birkaç bin tane olduklarında bile bu organizmalar herhangi bir sorun yaratmazlar, ancak çok fazla büyüyecek kadar zaman olduğunda koloninin oluşturduğu artan yan-ürün asitlik tanklarda korozyona, biyokütle de filtrelerde tıkanmalara yolaçar.

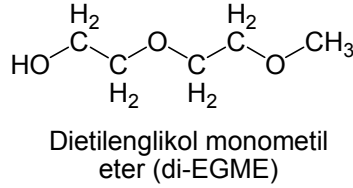
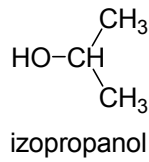
Boyalar

Boyalar, özellikle benzin ürünlerini tanımlamak (beçler, dereceler veya uygulama alanlarına göre) amacıyla kullanılan hidrokarbonlarda-çözünür katı veya sıvı maddelerdir. Örneğin, genel havacılıkta kullanılan benzin, kara taşıtlarında kullanılan motor benzininden farklıdır; güvenlik açısından maviye boyanarak gözle görünür bir özellik kazandırılır. Oktan sayılarına göre değişik uçak benzinleri (avgaz) farklı renklerde boyanarak birbirlerinden ve diğer yakıtlardan hemen ayırt edilmeleri sağlanır.

Buzlanma Önleyici (Anti-Icing) Katkı Maddeleri

Yakıtlarda bulunan serbest su düşük sıcaklıklarda donar. Oluşan buz kristalleri yakıt tankları, karbüratör, yakıt boruları ve filtreleri tıkayarak yakıt akışını engeller. Özellikle jet ve uçak yakıtlarında çözünmüş eser miktarlardaki su bile, yükseklerde sıcaklığın düşmesi nedeniyle yakıt tanklarında ince buzlanmalara yolaçar. Buzlanmayı önlemek için yakıtta, düşük molekül ağırlıklı sörfaktanlar, alkoller veya glikoller ilave edilir. Alkoller ve glikoller yakıttaki serbest suyu çözerek karışımın donma noktasını düşürür.

Tipik buzlanma önleyici maddeler izopropanol ve di-etilen glikol monometil eterdir (di-EGME). İzopropanol yakıtın vuruntu özelliğini olumsuz yönde etkilediğinden (di-EGME) tercih edilir.



Deterjan-Dispersan Katkı Maddeleri

Deterjan-dispersan motor yağı katkı maddeleri bir deterjan ve bir dispersan maddenin kombinasyonudur; sludge (çamur) ve diğer motor depozitlerinin oluşmasını engelleyen maddelerdir.

Bu tür katkı maddeleri genellikle yüksek molekül ağırlıklı polibüten süksinimidlerdir; bazan taşıyıcı bir hidrokarbonlar karışımında çözülerek kullanılır.

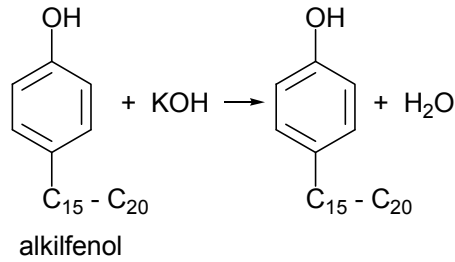
Deterjan Katkı Maddeleri

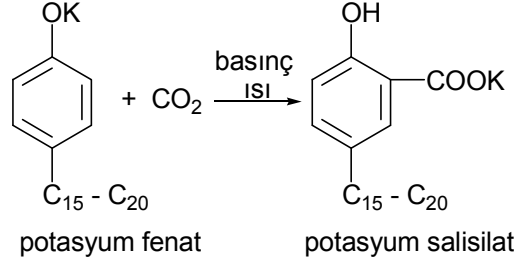
Deterjanlar yağlama yağlarına ilave edilerek motordaki yüksek sıcaklık bölgelerinde depozitler toplanmasını engelleyen veya en düşük düzeyde olmasını sağlayan maddelerdir; bunlar, baz numaraları yüksek (yakıtın yanması sonucu oluşan asidik yan ürünleri nötralleştirmek amacıyla) metalik sabunlardır. Deterjanlar genellikle dispersan maddelerle birarada kullanılırlar.

Deterjanlar büyük bir hidrokarbon molekülü olan 'kuyruk'la, polar bir 'baş' gruptan oluşur; kuyruk, yağda çözünürlüğü sağlarken, polar baş grup yağdaki kirlilikleri yakalar. Deterjan maddeler yakaladıkları kirliliklerin çökmelerinin engelleyerek aynı zamanda dispersan görevi de yaparlar; 'bunlara metalik dispersanlar' da denir.

Önemli deterjan katkı maddeleri arasında salisilatlar, sülfonatlar, fenatlar ve fenol sülfür tuzları, tiyofosfonatlar ve sülfofenatlar sayılabilir.

Salisilatlar, alkil fenollerden Kolbe reaksiyonu ile elde edilirler:





Sülfonatlar, yağda çözünebilen büyük bir sübstitüent içeren sülfonik asitlerin metalik bir bazla nötralleştirilmesiyle elde edilir; genel reaksiyon şeması aşağıdaki gibi gösterilebilir:

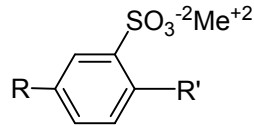


Me=divalent metal, R= yağda-çözünür hidrokarbon grup; molekül ağırlığı >350

Ticari sülfonatlar iki tiptir; petrol bazlı (veya doğal) sülfonatlar ve sentetik bazlı sülfonatlar.

Petrol bazlı sülfonatlar white oil üretimi sırasında yan ürün olarak çıkan sülfonik asit metal tuzlarıdır. İşlenen hampetrolün yapısına bağlı olarak bu yan üründeki hidrokarbon gruplarının yapısı değişen oranlarda alifatik, naftenik ve aromatik olabilir.

Sentetik sülfonatlar alkillenmiş aromatiklerin sülfür trioksitle sülfolanmasıyla elde edilen sülfonik asitlerin metal tuzlarıdır.

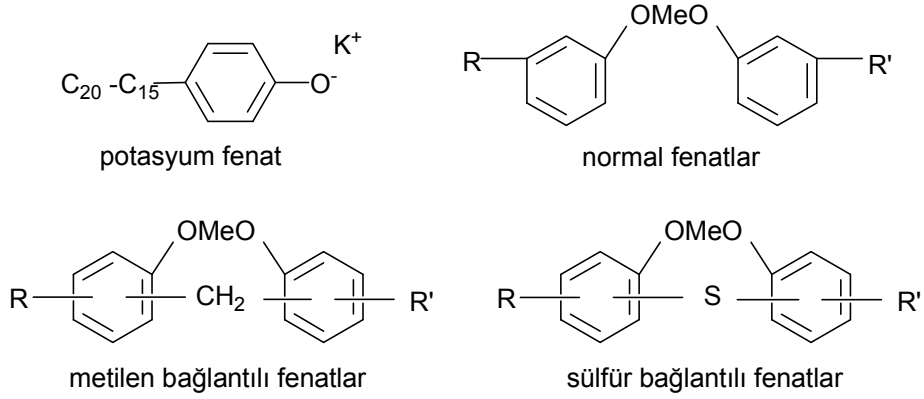


metal sülfonatlar

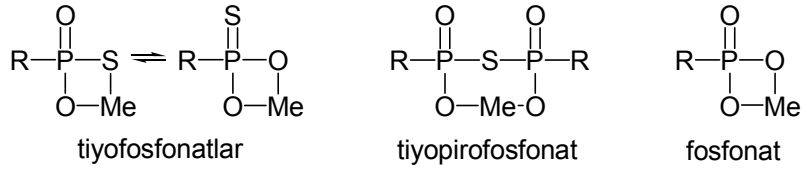
R ve R' karbon sayıları >20 olan alifatik gruplardır. Me=kalsiyum, magnezyum veya sodyum olabilir.

Stökiyometrik miktarlardan daha fazla metal bileşiği içeren sülfonatlar 'bazik sülfonatlar'dır; bunlar kirliliklere karşı dispersan görevi yaparken asidik maddeleri nötralleştirmede daha yüksek kapasiteye sahiptirler.

Fenatlar ve fenol sülfür tuzları: Bu gruptaki katkı maddeleri alkilfenoller, alkilfenol sülfürler ve alkilfenol aldehytlerin tuzları içeren geniş bir sınıftır. Bu bileşiklerin yağda çözünürlükleri fenolün, olefinlerle (>C7) alkilendirilmesiyle sağlanır.



Tiyofosfonatlar polibüten (molekül ağırlığı 500-1000) ve fosfor pentasülfürün reaksiyonuyla elde edilirler.



Me= divalent metal, R=alkil grubu

Dispersan (Külsüz Dispersanlar) Katkı Maddeleri

Dispersanlar, katı haldeki kirlilikleri yağlama yağı içinde süspansiyon halinde tutarak çökelmelerini ve vernikleşmelerini önleyen, aglomerasyona engel olan katkı maddeleridir. Dispersan bir madde, yakıt kararsızlığı nedeniyle oluşan reaksiyonları önlemez, ancak reaksiyonlar sonunda oluşan partikülleri ortamda dağıtıp çökelmelerine veya koagüle olmalarına engel olarak yakıt filtreleri ve enjektörlerin tıkamamasını sağlar. Kullanılma sınırları 15 -100 ppm dir.

Dispersan katkı maddeleri iki grup altında toplanır:

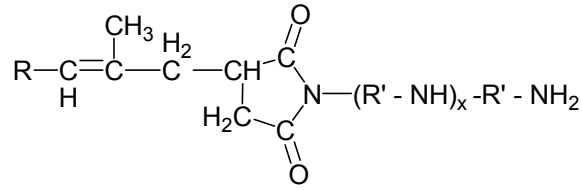
Yüksek molekül ağırlıklı polimerik dispersanlar; çok dereceli (multigrade) yağların formülasyonunda kullanılırlar,

Düşük molekül ağırlıklı maddeler; viskozite indeks düzenleyiciye gerek olmayan yağlarda kullanılırlar.

Külsüz dispersanlar, kesikli ve düşük sıcaklıklarda çalışan motorlarda oluşabilecek çamur ve vernikleri kontrol etmede, metalik katkı maddelerinden daha etkilidir.

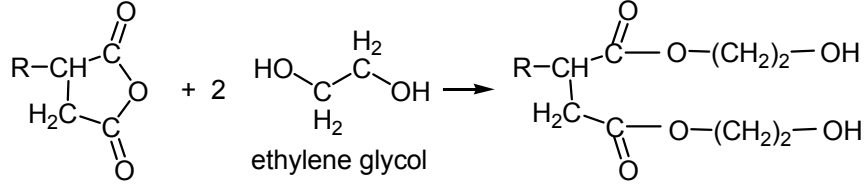
Külsüz dispersanlar N-Süstitüe uzun zincirli alkenil süksinimidler, yüksek molekül ağırlıklı esterler ve poliesterler, yüksek molekül ağırlıklı organik asitlerin amin tuzları, yüksek molekül ağırlıklı alkilenmiş fenollerden elde edilen mannik bazlar ve polimerik dispersanlardır (aminler, amidler, iminler, imidler, hidroksil, eter, v.s. gibi polar gruplar içeren metakrilik veya akrilik asit türevlerinin kopolimerleri ve aynı şekilde polar gruplar içeren etilen-propilen kopolimerleri). Polimerik dispersanlar aynı zamanda viskozite ve indeks düzenleyici (improver) maddelerdir.

N-süstitüe uzun zincirli alkenil süksinimidler aşağıdaki genel formülle gösterilir:



Alkenil süksinik asit ara bileşiği, bir olefin polimerin (genellikle M.Åğ. 800-1200 arasında olan poliizobütülen) maleik anhidridle kondensasyonu ile elde edilir. Katkı maddesinin bazik kısmı, N-amino alkilpoliaminlerdir (trietilentetramin, tetraetilen pentamin gibi polialkilen aminler).

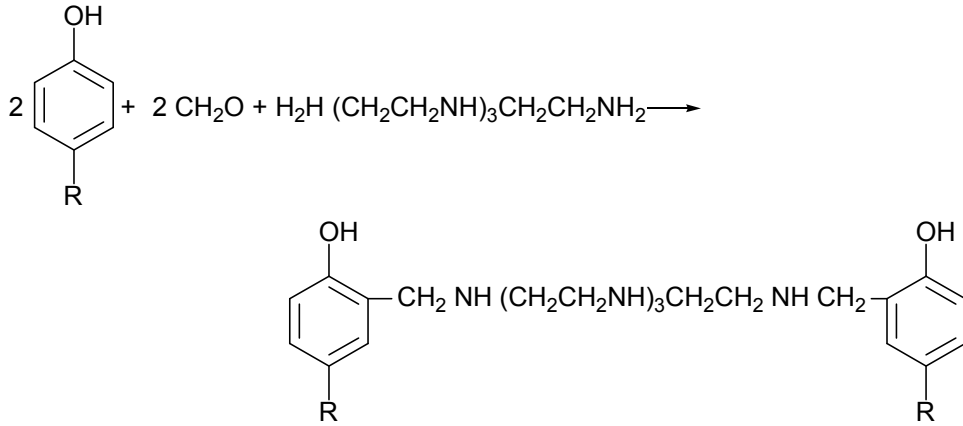
Yüksek molekül ağırlıklı esterler ve poliesterler külsüz dispersan katkı maddeleri olarak çok kullanılan bileşiklerdir; bunlar, olefin süstitüe süksinik asitlerin mono veya polihidrik alifatik alkollerle esterleştirilmesi ile elde edilirler. Asitlerdeki olefin süstitüent en az 50 karbon atomludur ve molekül ağırlığı 500-5000 arasında olmalıdır; örneğin, etilen glükol ile süstitüe süksinik anhidridin reaksiyon ürünü tipik bir yüksek molekül ağırlıklı süksinattır:



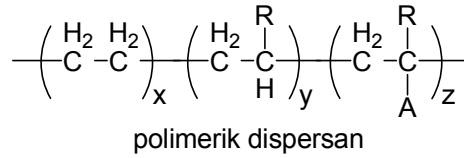
sübstitüe süksinik anhidrid

Reaksiyonda gliserin, pentaeritrol ve sorbitol gibi polihidrik alkoller de kullanılabılır.

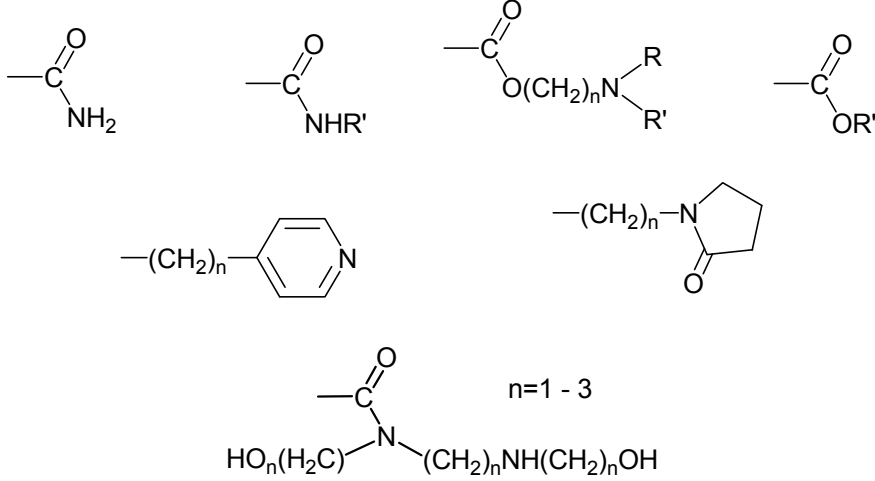
Yüksek molekül ağırlıklı alkilenmiş fenollerden elde edilen mannik bazlar, yüksek molekül ağırlıklı bir alkil sübstitüe fenol, bir alkilenpoliamin ve bir aldehitin kondensasyonu ile elde edilir; örneğin, polipropilenfenol, tetraetilen pentamin ve formaldehit aşağıdaki reaksiyonu verir.



Polimerik dispersanlar külsüzdür; bunlar hem dispersan ve hem de viskozite modifiyeri (bak. Viskozite indeks düzenleyiciler) olan çift işlevli maddelerdir. Dispersan polimerlerin genel formülleri aşağıdaki gibi gösterilebilir.



A= polar grup, R=alkil, hidrojen-<C6 alkil, veya C4-6 alkenil grubudur. Polar gruplara bazı tipik örnekler:



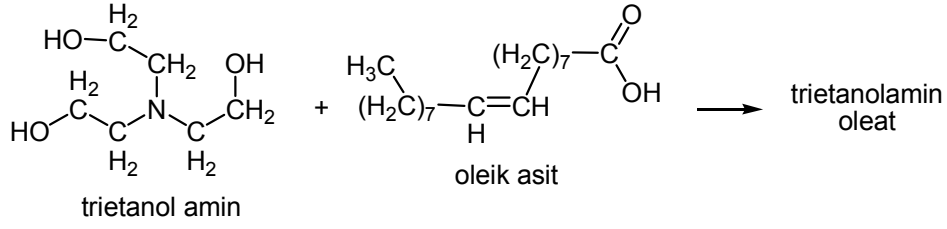
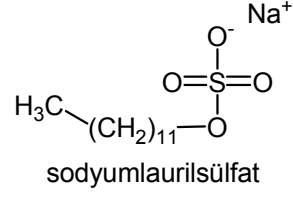
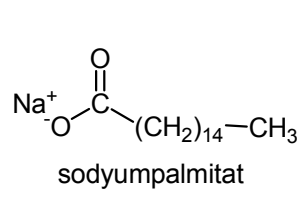
Düşük Sıcaklık Düzenleyiciler

Dizel yakıtının soğuk havalarda veya düşük sıcaklıklarda viskozlaşmasını önlemek için kullanılan katkı maddeleridir; yakıtın akma noktasını düşürür, soğukta akışkanlığını korumasını sağlar. Bu tip katkı maddeleri genellikle polimerik maddelerdir, soğukta yakıt içinde oluşan waks kristallerine etki ederek büyüklüklerini ve şekillerini değiştirir, aglomere olmalarını önler, katılaşmalarını engeller.

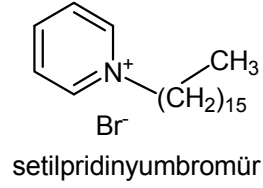
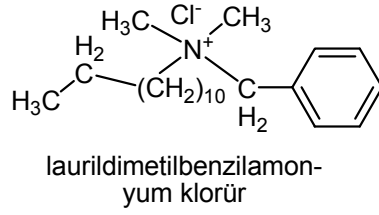
Emülsifiyerler

(Bak. Sörfaktanlar). Emülsifiyerler, genellikle moleküler yapısında hidrofilik (polar, 'su-seven') ve litofilik (nonpolar, 'yağ-seven') gruplar içeren ve içinde bulunduğu sıvının yüzey gerilimini düşüren yüzey aktif maddedir; dört grup altında toplanır; anyonikler (sabunlar), katyonikler (invert-tersine çevrilmiş-sabunlar), amfoterikler ve noniyonikler.

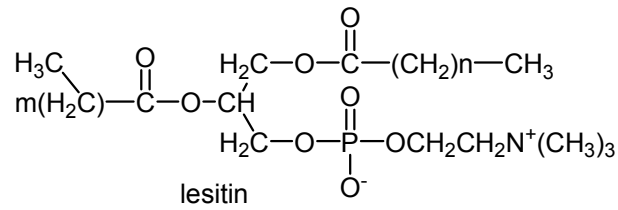
Anyonik sörfaktanlar sabunlardır; sodyum palmitat, sodyumlaurilsülfat, trietanolaminoleat gibi.

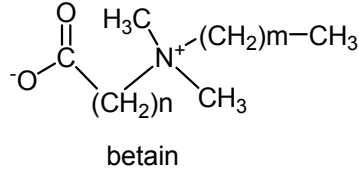


Katyonik sörfaktanlar invert sabunlardır; kuvaterner amonyum tuzları (örneğin, laurildimetil-benzilamonyum klorür) ve piridin tuzları (örneğin, setilpridinyum bromür) gibi.

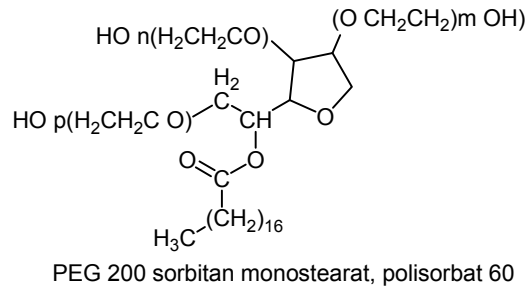
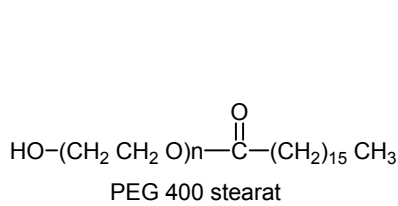
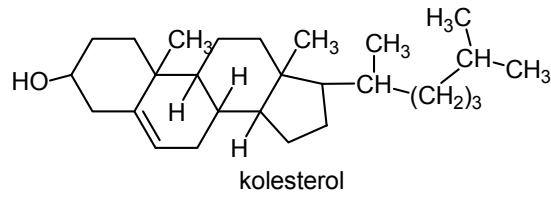
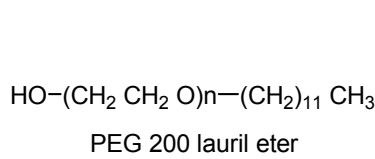
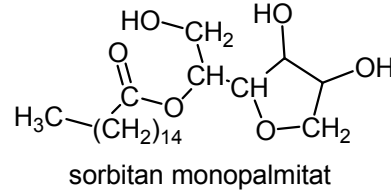
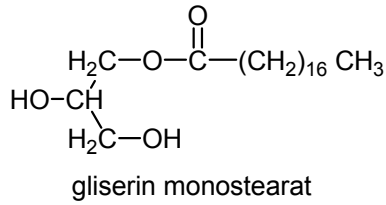


Amfoterik maddeler arasında fosfolipidler (örneğin, lesitin), amfolit sabunlar (örneğin, betain) ve proteinler (jelatin, kazein gibi) satılabilir.





Noniyonik srfaktanlar genellikle makromoleküller veya polimerik bileşiklerdir; fatty alkoller (lauril, setil, stearil), kısmen fatty asit esterler içeren polialkoller (gliserin monostearat), fatty asitlerin sorbitan esterleri (sorbitan monopalmitat), polietilenglikol eterler (PEG 200 lauril eter), kolesterol, polietilenglikol fatty asit esterler (PEG 400 stearat), polisorbitatlar veya PEG sorbitan fatty asit esterler (PEG 200 sorbitan monostearat, polisorbitat 60)



Emülsiyon Önleyiciler (Demülsifiyerler)

Normal koşullarda hidrokarbon (yakıtlar ve yağlar) ve su karışımı kolaylıkla iki faz halinde ayrılır. Ancak yakıtta bulunabilecek polar maddeler sörfaktanlar gibi davranacağından, ortamda serbest su bulunduğunda yakıt ve su bir emülsiyon oluşturacağından faz ayrılması zorlaşır. Böyle bir karışım, örneğin pompalanma gibi bir işleme alındığında yüksek kayma kuvvetlerine maruz kalacağından emülsiyon kararlı (kalıcı) hale dönüşür. Demülsifiyerler emülsiyon kırıcı maddelerdir, oluşmuş yağ-su emülsiyonu bozarak kararlı hale dönüşmesini engeller, yakıt ve suyun ayrılmasını ve ayrı fazlar oluşmasını sağlarlar. Demülsifiyerler çeşitlidir; fatty amin bazlı (fatty amin, propilen oksit, etilen oksit), fatty alkol bazlı (fatty alkol, propilen oksit, etilen oksit, solvent), reçine bazlı (fenolik amin reçineler, epoksi bileşikler, solvent) ve kompaund bazlı (noniyonik sörfaktanlar ve solvent; örneğin, polioksietilen nonil fenil eter) olabilir; kullanma sınırları ürüne ve ortama göre 5-30 ppm aralığında değişir.

İnjektör Temizleyici Katkı Maddeleri

Yakıtlar ve karter yağları injektörlerin nozulları etrafında kalıntılar oluşturur ve bu kalıntılar injektörün düzenli yakıt püskürtmesini engeller; sonuçta yakıt tüketimi ve emisyon miktarları artar. Külsüz polimerik deterjan katkı maddeleri bu kalıntıları temizler ve injektörleri temiz tutar. Bu bileşiklerde kalıntılar kendine bağlayan polar gruplarla, yakıtta çözünebilen non-polar gruplar vardır; hem oluşmuş kalıntıları çözer, hem de kalıntı oluşmasına engel olur. Deterjan katkı maddeleri kullanım konsantrasyonu 50-300 ppm arasındadır.

İs Önleyici Katkı Maddeleri

Bazı organometalik bileşikler yakıtın yanmasını kolaylaştıran katalizörler gibi işlev yapar. Bu maddelerin yakıtta karıştırılması, tam yanma olmaması nedeniyle oluşan siyah is veya duman emisyonunu azaltır. İs önleyiciler

Korozyon İnhibitörleri

Yatak metallerinin korozyonu, genellikle asitlerin yatak metalin oksitleriyle kimyasal reaksiyonu sonucu meydana gelir. Asidik bileşenler motorda yakıtın tam yanmamasıyla oluşur ve atık gazlar yoluyla yağa karışır; veya yağın zamanla oksit-

lenmesiyle de asidik maddeler meydana gelebilir. Her iki halde de yağın, dolayısıyla yatakların zarar görmemesi için yağa korozyon inhibitörleri ilave edilir.

Petrol boru hatlarının ve tankların çoğu çelik malzemedendir yapılmış olduğundan ortamda su bulunması halinde paslanma olur ve zamanla bu noktalardan ilerleyen korozyon boru ve tanklarda delikler açılmasına sebep olur. Boru hatlarındaki ve tanklardaki ürünler veya yakıtlar pas tanecikleriyle kirlenir ve kullanıldıkları yerlerde filtreleri tıkar, pompa ve injektör aşınmasını artırır. Korozyon inhibitörleri, metal yüzeylerine etki ederek korozif maddelerle temas etmesini engelleyen bir tabaka oluşturur ve sınır yağlaması görevi yapar. Kullanılma konsantrasyonu 5-15 ppm seviyesindedir.

Kostikler

Kostik bileşikler, tuz giderme suyuna ilave edilerek asitlerin nötrleştirilmesi ve korozyonun azaltılması sağlanır. Ayrıca, tuzu giderilmiş ham petrole de konularak kolon çıkışlarındaki korozif klorürlerin miktarları azaltılır. Bazı rafineri işleme proseslerinde, hidrokarbon akımlarındaki kirlilikleri uzaklaştırmak amacıyla da kullanılır.

Köpük Önleyiciler

Yakıtlar veya bir akışkan çalkalandığında, veya araç tankına pompalanırken içinde hapsolan hava ürünün köpürmesine neden olur ve örneğin, yakıt pompalarında seviye kontrolü olanaksızlaşır. Ayrıca ürüne giren hava bazı hidrokarbonların veya bileşiklerin oksitlenmesine de yolaçar; yakıtın kararsızlaşmasına neden olur.

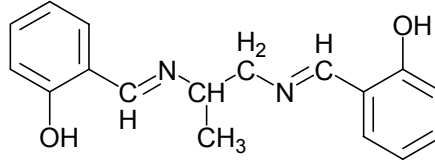
Köpürme, bir sistemin vakum uygulanan tarafında olabilecek hava sızıntılarından da meydana gelebilir. Veya, pas önleyiciler, deterjanlar gibi yüzey aktif maddeler ve bazı solventler de suyla birarada olduklarında köpürmeye nede olurlar.

İstenmeyen köpürmelerin önlenmesi veya en düşük düzeye indirilmesi için köpük önleyici katkı maddeleri kullanılır; Köpük önleyici katkı maddelerinin çoğu organosilikon bileşikleridir ve yakıtta veya yağa <10 ppm kadar ilave edilir. Örneğin, silikon bileşikler hava kabarcıklarının yüzey gerilimini düşürerek kabarcıkların yüzeyde hızla ve kolayca kırılmasını sağlar; ancak fazla miktarlarda kullanılması halinde ters etki yaparlar.

Diğer bir köpük kesici bileşikler grubu organik kopolimerlerdir; bunlar küçük kabarcıkların yakıt veya yağ içinde tutulma olasılığını çok aza indirir.

Metal Deaktivatörler

Dizel yakıtında, özellikle bakır ve çinko gibi çok aktif metallerin eser miktarlarda bile bulunması, katalizör etkisi yaparak yakıt kararsızlığı reaksiyonlarını hızlandırır. Metal deaktivatörler bu metalleri kendilerine bağlayarak (şelat) katalizör etkilerini yok ederler. Kullanılma sınırları 1-15 ppm dir.



N,N'-Disalisiden-1,2-propandiamin

Oksidasyon İnhibitörleri (Antioksidanlar)

Yakıt kararsızlığının nedenlerinden biri oksidasyon reaksiyonlarıdır. Yakıtta çözülmüş olarak bulunan az miktardaki havanın içerdiği oksijen, reaktif yakıt bileşenleriyle reaksiyona girer ve bu ilk reaksiyonlar kompleks bir dizi zincir reaksiyonları tetikler. Antioksidanların görevi zincirleri kırarak peroksitler, hidroperoksitler, çözünebilir ve çözünmeyen gum ve partikül oluşmasını önlemektir. Olefinler içeren yakıtlarda bu etki daha fazladır; çünkü olefin bileşikler diğer hidrokarbonlara kıyasla oksijenle çok kolay reaksiyona girerek zincir reaksiyonları hemen tetikler.

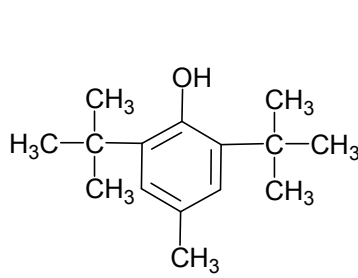
1. Peroksitler, benzindeki vuruntu önleyici bileşikler parçalar, yakıt pompalarında aşınmaya neden olur, yakıt sisteminin plastik veya elastomerik parçalarına zarar verir.
2. Çözünür gum motorda kalıntı yapar, çözünmeyen gum yakıt filtrelerini tıkar.
3. Antioksidanlar yakıtların depolama stabilitesini artırır, ancak termal stabilitesini etkilemez.

Antioksidanlar her tür benzinde, özellikle de olefin miktarı fazla olanlarda kullanılır. Distilasyon kolonundan çekilen (straight-run) yakıtlarda az miktarda olefin bulunur; ancak bunlarda doğal antioksidanlar da olduğundan bu yakıtların oksidasyon dayanıklılıkları çok iyidir ve antioksidan katkı maddesi ilavesine gerek olmaz. Hidrotreated işleminden geçirilen akımlarda olefinler hiç yoktur. Ancak, hidrotreating işlemi, özellikle de hafif hidrotreating merkaptanları uzaklaştırırken,

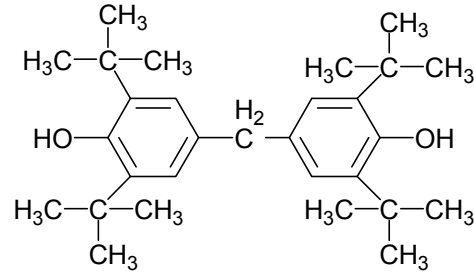
doğal antioksidanları da yok eder, dolayısıyla yakıtın kararlılığı azalır. Bu nedenle hidrotreated işleminden çıkan yakıtta bazen antioksidan katkı maddesi ilave edilir. Antioksidan kullanımı ürünün yapısına göre genellikle 10-80 ppm aralığında değişir. Uçak benzinlerinde maksimum 24 mg/L'dir.

Tipik antioksidanlar fenolik inhibitörler (hindered fenoller), aromatik nitrojenli bileşikler (fenilen diamin gibi), fosfosülfürize terpenlerdir.

Fenolik inhibitörler zincir kırıcıdır (chain-breaking); fenolün inhibitör etkisi, iki orto ve para konumlarına giren alkil gruplarıyla önemli derecelerde artar. Yüksek sıcaklık uygulamalarında uçuculuğu çok düşük olan metilenbis yapı diğer fenolik yapılara göre daha kararlı ve etkilidir.



2,6-di-tert-bütil para-kresol

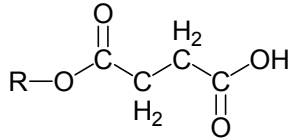


4-4'metilenbis[2,6-ditert-bütilfenol]

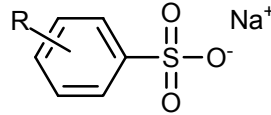
Pas ve Korozyon İnhibitörleri

Pas ve korozyon inhibitörleri metal yüzeyler üzerinde koruyucu bir film tabakası oluşturarak su veya diğer koroziv kirliliklerin metalle temasını keserek metalin korozyona uğramasını engellerler. Korozyona neden olan asidik yapılar katkı maddesi tarafından nötralleştirilerek zararlı etkisi giderilir.

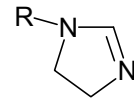
Bu amaçla kullanılan en yaygın katkı maddeleri sülfonatlar, alkenil süksinik asitler, sübtitüe imidazolinler, aminler ve amin fosfatlardır.



alkenil süksinik asit



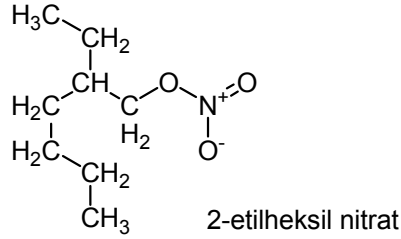
sodyum benzen sülfonat



sübtitüe imidazolin

Setan Sayısı Artırıcı Katkı Maddeleri

Setan sayısı artırıcı katkı maddeleri dizel yakıtının motorda yanma özelliğini düzeltir, motorda yanma gürültüsünü ve isı azaltır. Yararları motor dizaynına, çalışma şekillerine göre değişir. En çok kullanılan setan sayısı artırıcı 2-etilheksil nitrat (EHN, oktil nitrat) tır. EHN sıcaklığa dayanıklı değildir, yanma odacığının yüksek sıcaklığında hızla parçalanır; parçalanma ürünleri, yakıtın yanmaya başlamasına yardımcı olur ve dolayısıyla yakıtın tutuşma süresi kısılır.



Dizel yakıtına, yakıtın diğer özellikleri de dikkate alınarak ağırlıkça %0.05-0.4 arasında katılır; bu miktarlar setan sayısını 3-8 kadar yükseltir. Bazı eter nitratlar ve nitrozo bileşikler ile di-terciyer bütil peroksit de, daha az kullanılmasına rağmen setan sayısı katkı maddeleri arasında sayılabilir. EHN bileşiğinin bir dezavantajı bazı yakıtların termal kararlılığını düşürmesidir.

Sızdırmazlık Katkı Maddesi

Yağlama yağları performans katkı maddelerinden olan sızdırmazlık katkıları şişerek elastomerik sızdırmazlık sağlayan maddelerdir; bunlar arasında organik fosfatlar ve aromatik hidrokarbonlar sayılabilir.

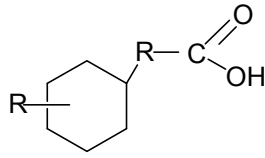
Sızıntı Saptayıcı (Leak Detection)

Jet A ve Jet A-1 yakıtlarında kullanılmak üzere geliştirilmiş olan ve 'izci' denilen katkı maddeleriyle yakıt doldurma boşaltma sistemlerinde olabilecek kaçaklar saptanabilmektedir; bunlar gaz halindedir, çok düşük konsantrasyonlarda kullanıldığında bile kaçak veya sızıntı noktalarını gösterirler.

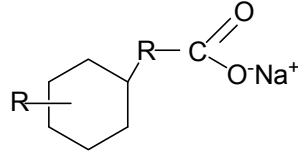
Sörfaktanlar (Yüzey Gerilim Düşürücüler)

Sörfaktanlar, yüzey gerilimi düşürerek bir yakıt-su emülsiyonunu kararlı hale dönüştüren polar organik bileşiklerdir; süzme veya separatör yoluyla suyun ayrılma yeteneğini de bozarlar.

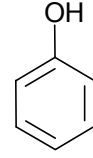
Aşağıda bazı sörfaktanlar ve kimyasal formülleri verilmiştir.



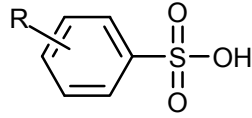
naftenik asit



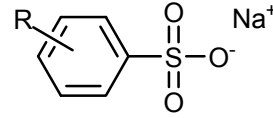
sodyum naftenat



fenol



benzen sülfonik asit

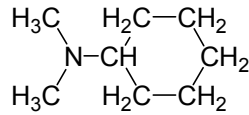


sodyum benzen sülfonat

R = hidrokarbon gruplarını gösterir

Stabilizörler

Yakıt kararsızlığının nedenlerinden biri de asit-baz reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonları önleyecek stabilizörler kuvvetli bazik aminlerdir, 50-150 ppm aralığında kullanılırlar. Bu bileşikler asidik bileşiklerle belirli bir kademeye kadar reaksiyona girerek yakıtta çözünebilir bileşikler meydana getirirler. Yakıt kararsızlığı gum (yapışkan polimerik maddeler) oluşmasına, dolayısıyla injektörlerde kalıntı ve partiküller meydana gelerek filtre ve yakıt sistemlerinde tıkanmalara neden olur. Yakıtta kararlılık özelliği kazandıran katkı maddeleri yakıtın cinsine göre değişir. Kararlılık katkı maddeleri çok-kademeli reaksiyon yolunun bir kademesini bloke ederek reaksiyonların işleyişini bozar.



N,N-dimetilsikloheksil amin

Sürtünme Düşürücüler (Drag reducers)

Düşük viskoziteli petrol ürünlerinin akış özelliklerini düzelteren yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Örneğin, boru hattından akan benzinle boru yüzeyi arasındaki sürtünmeyi azaltarak daha kolay pompalanmasını sağlar, yani pompa verimini artırır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler akışkanın boru içindeki türbülansını düşürür ve akış hızını %20-40 kadar yükseltir. Kullanma oranı <15 ppm dir. Boru hattından geçen yakıttaki bu katkı maddesi akış sırasında parçalanıp küçük moleküllere dönüştüğünden daha sonra yakıtın motorda kullanılmasında herhangi bir performans kaybına neden olmaz.

Sürtünme Katsayısı Yükselticiler

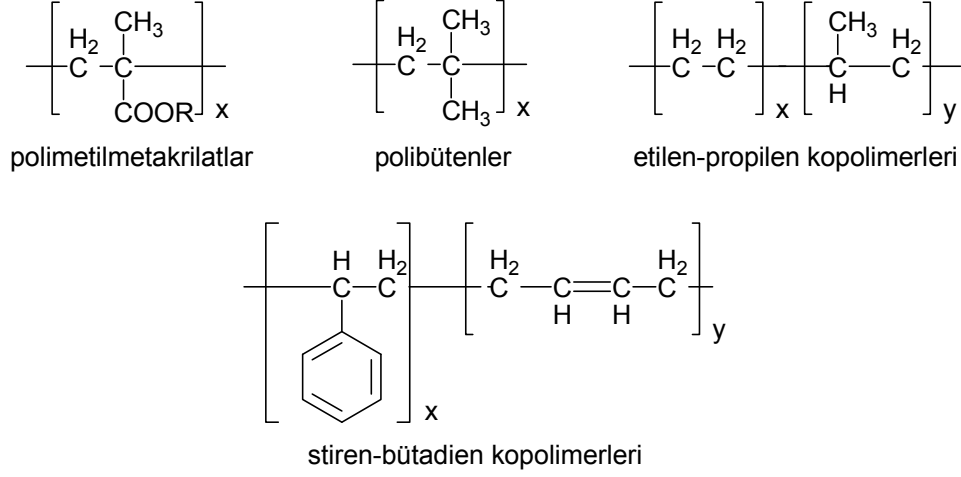
Bir yağın sürtünme katsayısını yükselten maddelere sürtünme modifiyerleri denir. Organik fatty asitler ve amidler, domuz yağı ve yüksek molekül ağırlıklı organik fosforik asit esterleri tipik sürtünme katsayısı yükselticilerdir; bu tür modifiyerler otomotiv motor yağlarında kullanılırlar; yakıt ekonomisi sağlarlar. Diğer bir tür sürtünme modifiyerleri yağda süspansiyon halinde kullanılan katılardır; bunlar teflon (PTFE), grafit ve molibden sülfürdür.

Viskozite İndeks (veya Viskozite) Düzenleyiciler

Bir akışkanın viskozitesi ısıtıldığında azalır; veya başka bir deyişle ısıtılan bir akışkan inceler. Akışkanların sıcaklık farkından fazla etkilenmemesi için viskozite indeks düzenleyici (improver) katkı maddeleri kullanılır. Özellikle çok dereceli (multigrade) yağların geniş bir sıcaklık aralığında viskozitelerinin fazla değişmesi veya değişikliğin belirli sınırlar içinde kalması gerekir.

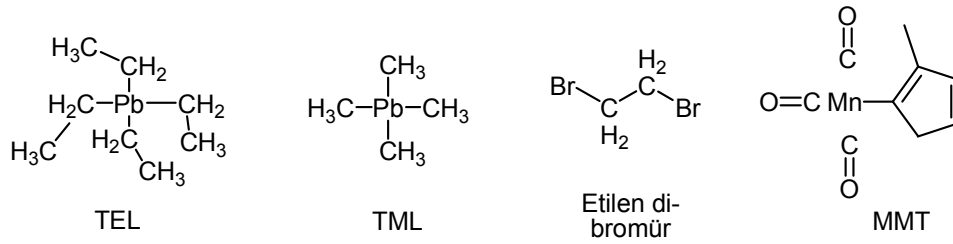
Viskozite indeks improverler uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı (10,000-1 milyon) polimerlerdir; yağın relatif viskozitesini yüksek sıcaklıklarda daha çok, düşük sıcaklıklarda daha az artırır. Bu bileşikler soğukta sıkılaşır kısalan, sıcakta esneyerek uzayan (ve genişleyen) yay veya bobin gibi düşünülebilir. Esneyip genişleyen moleküller büyüyerek, incelen yağın içinde bir direnç oluşturur ve yağın (veya akışkanın) viskozite kaybını önemli ölçüde azaltır.

Tipik viskozite indeks düzenleyiciler polar gruplar içeren polimetilmetakrilatlar, etilen-propilen kopolimerleri, stiren-dien kopolimerleri, ve stiren-ester kopolimerleridir.



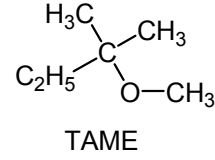
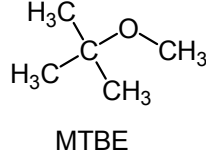
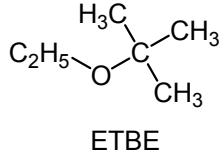
Vuruntu Önleyici Katkı Maddeleri

Antiknock maddeler Tetraetil kurşun (TEL) ve tetrametil kurşun (TML), manganez bileşikleri (metilsiklo pentadienil manganez trikarbonil (MMT) ve demir bileşikleridir (ferrosen). TEL ve TML, önceleri benzinin oktan sayısını yükseltmek amacıyla kullanılan katkı maddeleriydi, ancak uçak benzini dışındaki ürünlerdeki kullanımı çok azalmıştır. Ferrosen (disiklopentadienil demir) Avrupa pazarında az miktarlarda bulunsa da kullanımı yaygın olmayan bir maddedir. TEL, uçak benzinlerinin en önemli katkı maddesidir; etilen dibromür ve boyar madde ile karışım halinde kullanılır; etilen bromürün fonksiyonu yakıtın yanmasıyla çıkan kurşun oksiti yakalamaktır; aksi halde kurşun oksit valfler ve kıvılcım prizi üzerinde toplanarak motora zarar verir. Etilen dibromür kurşun oksitle reaksiyona girerek kurşun bromür ve kurşun oksibromür oluşturur.



Bu bileşikler uçucudur, diğer yanma ürünleriyle beraber eksoz olarak atılır.

TEL içeren benzin ilk olarak 1923 yılında pazarlandı ve 1960'lı yılların sonuna kadar, gelişen otomotiv sektörünün talepleri doğrultusunda benzindeki konsantrasyonu derece derece artırılarak 2.5 g/gal.a kadar yükseltildi. Bu yıllardan sonra rafinerilerde yeni ve gelişmiş teknolojilerle daha az TEL kullanılarak yüksek oktanlı benzin üretimi başladı. Böylece hızla artan araç sayısı, dolayısıyla zararlı emisyonları azaltmayı hedefleyen bir takvim hazırlanarak benzin üretiminde TEL kullanımını sıfıra indirecek bir döneme girildi (1996'da TEL miktarı 0.05 g/gal). Bugün benzinde kullanılan vuruntu önleyici katkı maddeleri oksijenatlardır; etil tersiyer bütül eter (ETBE), metil tersiyer bütül eter (MTBE), tersiyer amil metil eter (TAME) ve diğer oksijenatlar, benzinin oktan sayısını yükseltir ve karbon monoksit emisyonunu (çıkışıını) azaltır.



Bu bileşikler benzinin vuruntusuz yanma kalitesini artırır; kullanım konsantrasyonları çok düşüktür, dolayısıyla özel rafinasyon yöntemleriyle benzinin kimyasını değiştirerek oktan sayısını artırmanın getireceği fiyat artışından daha ekonomiktir.

Yağlayıcılar

Yağlayıcı özellik veren katkı maddeleri ağır hidrotreating işleminden geçirilen akımların (dizel yakıtı gibi) zayıf yağlama özelliğini düzeltmek için kullanılır. Bu bileşiklerde, metal yüzeylerle etkileşerek koruyucu ince bir yüzey filmi oluşturan polar bir grup bulunur; oluşan film, iki metal yüzeyi birbiriyle temas ettiğinde bir sınır yağlayıcısı gibi davranır. En çok kullanılan yağlayıcı katkı maddeleri yağ (fatty) asitleri ve bu asitlerin esterleridir; konsantrasyonları, fatty asitler için 10-50 ppm, esterler (daha az polar olduklarından) için 50-250 ppm aralığında değişir.

Yakıt Kararlılığı

Bak. Stabilizörler

Yüzey Gerilim Düşürücüler

Bak. Sörfaktanlar

