

## 4. PETROL ENDÜSTRİSİNE BAKIŞ

### Ref. e-makaleleri, Rafineri Prosesleri

Petrol endüstrisi, ticari ilk sondaj kuyusunun 1859'da açılması ve iki yıl sonra da petrolden gazyağı elde edilmesiyle başlar. Petrol rafinasyonu, ilk uygulama olan basit distilasyon işleminden, bugünün karmaşık proseslerine kadar olan aşamalar yönünden değerlendirildiğinde, en büyük çabanın sağlık ve güvenlik gereksinimlerinin karşılanması ve güvenli çalışma ortamı sağlanması için harcadığı görülür. Petrol rafinerileri çeşitli ünitelerden oluşan birer komplekstir; rafinasyon, karmaşık bir hidrokarbonlar karışımından diğer bazı karmaşık hidrokarbonlar karışımları elde etme işlemidir. Proseslerde alevlenebilen gazlar ve sıvı ürünler elde edilirken yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar uygulanır; gerekli tüm teçhizatın sıcaklığa, basınca, korozyona, gerilime dayanıklılıkları uzmanların denetiminde kontrol altında tutulur.

Elektronik teknolojiyle operatörler proses ünitelerini gece gündüz sürekli olarak izleyebilmektedirler. Her operasyon bölgesindeki kontrol odalarında bilgisayarlı-proses kontrol sistemleri bulunur; fabrikaların çalışmalarıyla ilgili veriler, grafikler ve etkileşimli grafikler ekranlarda görüntülenir. Proses kontrol sistemi, operatörlerin gerekli hallerde prosese müdahale ederek "ince ayar" yapmalarına ve prosesdeki değişikliğin sonucunu hemen almalarına olanak verir.

### TARİHÇE

Petrol rafinasyonu, tüketicinin daha kaliteli ve daha çok sayıda ürün taleplerine göre şekillenmiş ve geliştirilmiştir. İlk rafinasyon, balina yağından daha hafif ve daha ucuz olan gazyağı elde edilmesine yönelik olmuş, iç yanmalı motorların keşfedilmesiyle de benzin ve dizel yakıtı üretimi başlamıştır. Uçak yakıtı ihtiyacı yüksek-oktanlı benzin ve jet yakıtı üretiminin başlamasına yol açmıştır (Tablo-4.1).

TABLO-4.1: RAFİNASYONUN TARİHİ

Yıl	Prosesin Adı	Amacı	Yan-Ürün, v.s.,
1862	Atmosferik distilasyon	Gazyağı üretimi	Nafta, katran, v.s.,
1870	Vakum distilasyonu	Hampetrolleri fraksiyonlama	Asfalt, kalıntı
1913	Termal kraking	Benzin verimini artırma	Kalıntı, bunker yakıtı
1916	Sweetening	Kükürt ve kokuyu azaltma	Kükürt
1930	Termal reforming	Oktan sayısını yükseltme	Kalıntı
1932	Hidrojenasyon	Kükürt uzaklaştırma	Kükürt
1932	Koklaştırma	Benzin baz stokları artırma	Kok
1933	Solvent ekstraksiyon	Yağların VI artırma	Aromatikler
1935	Solvent devaksing	Akma noktasını düzenleme	Vakslar
1935	Kat polimerizasyon	Benzin verimi ve oktan artırma	Petrokimya hammaddeleri
1937	Katalitik kraking	Daha yüksek oktanlı benzin	Petrokimya hammaddeleri
1939	Visbreaking	Viskoziteyi düşürme	Distilat ve katran
1940	Alkilasyon	Benzin verimi ve oktan artırma	Yük. Oktanlı uçak benzini
1940	İzomerizasyon	Alkilasyon ham maddeleri	Nafta
1942	Fluid katalitik kraking	Benzin verimi ve oktan artırma	Petrokimya hammaddeleri
1950	Deasfaltering	Kraking ham maddesini artırma	Asfalt
1952	Katalitik reforming	Nafta dönüştürme	Aromatikler
1954	Hidrosülfürizasyon	Kükürt uzaklaştırma	Sülfür
1956	İnhibitör sweetening	Merkaptanları uzaklaştırma	Disülfürler
1957	Kat. izomerizasyon	Yüksek oktanlı moleküller	Alkilasyon ham maddeleri
1960	Hidrokraking	Kaliteyi iyileştirme, S azaltma	Alkilasyon ham maddeleri
1974	Katalitik devaksing	Akma noktasını düzenleme	Vakslar
1975	Kalıntı hidrokraking	Benzin verimini artırma	Ağır kalıntılar

### **Distilasyon Prosesleri**

İlk rafineri 1862'de açıldı ve basit atmosferik distilasyonla yan ürünleri arasında katran ve naftanın da bulunduğu gazyağı üretildi.

Kısa bir süre sonra petrolün vakum altında distillenmesiyle yüksek kaliteli yağlama yağları elde edilebileceği keşfedildi. Sonraki 30 yıl boyunca tüketicinin temel talebi yine gazyağı oldu. Bu durumu iki olay değiştirdi; elektriğin keşfedilmesiyle aydınlatma amacıyla kullanılan gazyağı talebinin azalması ve iç yanmalı motorların kullanılmasıyla dizel yakıtı ve benzin talebinin artmasıdır.

### **Termal Kraming Prosesleri**

Otomotiv endüstrisinin gelişmesi ve I. Dünya Savaşı, benzin motorlu araçların çoğalmasına ve buna paralel olarak da benzin talebinin hızla artmasına neden oldu. Ancak, distilasyon prosesleriyle elde edilen benzin miktarı az ve sınırlı olduğundan, 1913'de termal kraming prosesi geliştirildi. Bu proseste büyük moleküllü hidrokarbonlar içiren ağır yakıtlar basınç ve ısı altında parçalanıp küçük moleküllü hidrokarbonlara dönüştürülerek benzin üretimi ve distile yakıtlar artırılır.

Diğer bir termal kraming teknolojisi koklaştırmadır (1933); ağır kalıntıları daha hafif ürünlere ve distillatlara dönüştürmede uygulanan şiddetli bir termal kraming prosesidir. Visbreaking (1939), termal kraming prosesinin yumuşak bir formudur, atmosferik veya vakum distilasyon kalıntıları, katalizörsüz ortamda ısıl olarak parçalanarak gaz, nafta, distillatlar ve düşük viskoziteli fuel oile dönüştürülür.

### **Katalitik Prosesler**

Yüksek-sıkıştırılmalı benzin motorlarında, vurutuya dayanıklı yüksek-oktanlı benzine gereksinim vardır. 1930'lu yılların ortalarından sonlarına kadar geliştirilen katalitik kraming, alkilasyon (1940) ve polimerizasyon prosesleriyle benzin kalitesi ıslah edildi ve yüksek-oktanlı benzin talepleri karşılandı. Daha sonra katalitik izomerizasyon yöntemi geliştirilerek hidrokarbonların alkilasyon ham maddeleri haline dönüştürülmesi gerçekleştirildi. 1960'larda ıslah edilmiş katalizörlerle, hidrokraking, buhar reforming, buhar kraming ve devaksing gibi proses metotları geliştirildi. Bu katalitik prosesler, aynı zamanda çift bağlı moleküller (alkenler) de elde edilebildiğinden, modern petrokimya endüstrisinin temelini oluşturmuşlardır.

### **İşleme (Treatment) Prosesleri**

Hidrokarbon olmayan maddeler, safsızlıklar ve son ürünlerin özelliklerini etkileyen veya dönüşüm proseslerinin verimini düşüren diğer maddelerin uzaklaştırılması için çeşitli treatment metotları kullanılır. İşleme, kimyasal reaksiyon ve/veya fiziksel ayırmadır. Tipik örnekler, kimyasal sweetening (yumuşatma), asit treating, klay temaslandırma, kostik yıkama, hidrotreating, kurutma, solvent ekstraksiyonu ve solvent devaksindir (mum giderme). Sweetening, hampetrole prosten önce uygulanarak kükürttten arınmasını sağlar; ürünlere ise proses sırasında veya prosten sonra uygulanır.

## **4.1. RAFİNERİ PROSELERİ**

Petrol rafinasyonu, hampetrolü hidrokarbon gruplarına ayırmak amacıyla distilasyon veya fraksiyonlama prosesleriyle başlar. Ürünlerinin çoğu, daha sonra, kriting, reforming ve diğer dönüşüm prosesleri gibi işlemlerden geçirilerek içerdikleri hidrokarbon moleküllerinin büyüklüğü ve yapısı değiştirilir ve çok kullanılan ürünlere dönüştürülür. Sonraki aşamalar ekstraksiyon, hidrotreating ve sweetening gibi çeşitli işleme ve ayırma prosesleridir. böylece istenmeyen bileşikler uzaklaştırılır ve ürünlerin kalitesi yükseltilir. Entegre rafinerilerde fraksiyonlama, konversiyon, treatment ve harmanlama operasyonları birleştirilmiş halde bulunur, hatta petrokimyasal prosesler de bunların içinde yer alabilir.

Rafineri prosesleri ve operasyonları beş genel grup altında toplanabilir,

### **Fraksiyonlama (Distilasyon)**

Hampetrolün distilasyon kolonlarında, atmosferik ve vakum altında distillenerek farklı kaynama-aralıklarında, hidrokarbon gruplarına ayrılması işlemidir; bunlara, 'fraksiyonlar' veya 'cut'lar denir. Temel fraksiyonlama prosesleri atmosferik ve vakum distilasyon prosesleridir.

### **Dönüşüm (Konversiyon)**

Konversiyon prosesleriyle hidrokarbon moleküllerinin büyüklükleri ve/veya yapıları değiştirilir. Bu prosesler (Bölüm 3),

- Parçalanma (dekompozisyon); termal ve katalitik kriting,
- Birleşme (unifikasyon); alkilasyon, polimerizasyon ve kompaundlama,

- Değişme ve yeniden düzenlenme (alterasyon ve rearrangement); izomerizasyon ve katalitik reforming.

### **İşleme (Treatment)**

Bu proseslerin amacı hidrokarbon akımlarını sonraki preselere hazırlamak ve son ürünleri şekillendirmektir. Safsızlıklar ve kirliliklerin uzaklaştırılması kadar aromatikler ve naftenlerin ayrılması veya uzaklaştırılması da treatment işlemleri içinde yer alır. Treatment kimyasal veya fiziksel ayırma şeklinde olabilir; çözünme, absorpsiyon, çöktürme, kurutma, hidrodesülfürizasyon, solvent deasfating, sweetening, solvent ekstraksiyonu ve solvent devaksing, v.s.

### **Harmanlama ve Diğer Prosesler**

Harmanlama, hidrokarbon fraksiyonlarını, katkı maddelerini ve diğer gerekli bileşikleri, özel performans kriterlerinde ürünler elde etmek amacıyla birleştirme ve karıştırma işlemidir. Harmanlama rafineri operasyonlarının en son ve kritik aşamasıdır; örneğin benzin ürünü, çeşitli proses ünitelerinden alınan komponentlerin harmanlanmasıyla elde edilir; karışımın oktan seviyesi, buhar basıncı değeri ve diğer özelliklerinin kullanım amacına göre belirlenmiş şartnamelere uygun olması gerekir. Ayrıca madeniyağlar, vakslar, gresler ile doymamışlar (unsat) ve doymuşlar (sat) gaz fabrikaları, hidrojen üretimi ve MTBE fabrikaları da bu grup altında toplandı.

### **Yardımcı İşletmeler ve Diğer Operasyonlar**

Bunlar arasında hafiflerin-elde edilmesi (light-ends recovery), acı-su sıyırma (sour-water stripping), katı atıklar ve atık su işleme, proses suyu işleme ve soğutma, depolama ve taşıma, ürün hareketi, hidrojen üretimi, asit ve tail (atık) gaz işleme ve sülfür elde etme işlemleri sayılabilir. Yardımcı operasyonlar ve yerleşimler olarak buhar ve güç üretimi, proses ve yangın suyu sistemleri, baca ve kurtarma sistemleri, fırınlar ve ısıtıcılar, pompalar ve valfler, gaz (buhar, hava, azot ve diğer fabrika gazları) sağlanması, alarmlar ve sensörler, gürültü ve kirlilik kontrolleri, örnek alma (testler ve kontroller), ve laboratuvar, kontrol odası, bakım, idari yerleşimler.

TABLO-4.2: RAFİNERİ PROSELERİ VE OPERASYONLARI

Bölüm	Proses	Bölüm	Proses
<b>4.</b>	<b>PETROL ENDÜSTRİSİNE BAKIŞ</b>	<b>6.2.</b>	<b>BİRLEŞME PROSELERİ</b>
<b>4.1.</b>	<b>RAFİNERİ PROSELERİ</b>	6.2.1.	Alkilasyon
<b>4.2.</b>	<b>RAFİNERİ ÜRÜNLERİ</b>	a.	Alkilbenzenler
<b>5.</b>	<b>FRAKSİYONLAMA PROSELERİ</b>	6.2.2.	Polimerizasyon
<b>5.1.</b>	<b>ATMOSFERİK DİSTİLYASYON</b>	a.	Polipropilen
<b>5.2.</b>	<b>VAKUM DİSTİLYASYONU</b>	<b>6.3.</b>	<b>DEĞİŞME, DÜZENLENME</b>
a.	Baz Yağların elde edilmesi	6.3.1.	Katalitik Reforming
<b>6.</b>	<b>DÖNÜŞÜM PROSELERİ</b>	a.	Nafta Katalitik Reforming
<b>6.1.</b>	<b>PARÇALANMA PROSELERİ</b>	6.3.2.	İzomerizasyon
6.1.1.	Termal Parçalanma Prosesleri	a.	Ksilenler İzomerizasyonu
a.	Visbreaking	<b>7.</b>	<b>İŞLEMLEME PROSELERİ</b>
b.	Koklaştırma	a.	Amin İşleme (Treating)
b.1.	Geciktirilmiş Koklaştırma	b.	Tuz Giderme
b.2.	Fleksikoklaştırma	c.	Hidrotreating
6.1.2.	Katalitik Parçalanma Prosesleri	c.1.	Katalitik Hidrodesülfürizasyon
a.	Katalitik Kraking	c.2.	Yağlama Yağları Hidrotreating
a.1.	Fluid Katalitik Kraking, FCC	c.3.	White Oil ve Vaks Hidrotreating
a.2.	Hareketli Yatak Katalitik Kraking	c.4.	Piroliz Benzin
a.3.	Termofor Katalitik Kraking	d.	Solvent Deasfaltering
b.	Hidrokraking	e.	Solvent Devaksing
c.	Buhar (Steam) Reforming	e.1.	Solvent Devaksing , Vaks Deoiling
d.	Buhar Kraking	e.2.	Di-Me Devaksing, Vaks Deoiling
e.	Katalitik Devaksing	e.3.	Sprey Yağ Giderme (Deoiling)
e.1.	Katalitik Distile Oil Vaks Giderme		
e.2.	Katalitik Lube Oil Vaks Giderme		

TABLO-4.2: RAFİNERİ PROSELERİ VE OPERASYONLARI

Bölüm	Proses	Bölüm	Proses
f.	Solvent Ekstraksiyon	8.2.8.	Hidrojen Üretimi
f.1.	Furfural (Solvent) Ekstraksiyonu	8.2.9.	MTBE Fabrikaları
f.2.	MP (N-Metil-2-Pirolidon) Rafinasyonu	<b>9.</b>	<b>YARDIMCI İŞETMELER VE DİĞER</b>
g.	Sweetening	<b>9.1.</b>	<b>YARDIMCI İŞLETMELER</b>
g.1.	Sülfür ve Karbon Dioksit Ayırma	9.1.1.	Su Önartma
g.2.	Claus Sülfür Üretim Prosesi	a.	Mekanik Çöktürme
g.3.	Asit, Kostik veya Klay İşleme	b.	Kimyasal Çöktürme
g.4.	Kurutma ve Sweetening	9.1.2.	Buhar Üretim
<b>8.</b>	<b>HARMANLAMA VE DİĞER</b>	a.	Besleme Suyu (feed water)
<b>8.1.</b>	<b>HARMANLAMA</b>	b.	Isıtıcı-Yakıt
a.	Yakıt Harmanlama	c.	Buhar Dağıtımı
b.	Yağlama Yağı Harmanlama	9.1.3.	Türbinler
<b>8.2.</b>	<b>DİĞER PROSELER</b>	a.	Buhar Türbinleri
8.2.1.	Madeni Yağlar, Vakslar ve Gresler	b.	Gaz Türbinleri
a.	Vaks Üretim Prosesi	9.1.4.	Elektrik Gücü
b.	Yağlama Yağı Prosesi	9.1.5.	Soğutma Kuleleri
c.	Gres Yağı Üretim Prosesi	9.1.6.	Hava-Azot
8.2.2.	Doymamışlar Gaz Fabrikaları	9.1.7.	Atık Su İşleme
8.2.3.	Doymuşlar Gaz Fabrikaları	<b>9.2.</b>	<b>DİĞER OPERASYONLAR</b>
a.	Absorbsiyon	9.2.1.	Isı Değiştirici, Soğutucu ve Isıtıcılar
b.	Doğal Gaz Sıvılarını Fraksiyonlama	9.2.2.	Basınç Düşürme, Baca Sistemleri
8.2.4.	Refrijerasyon	9.2.3.	Gaz ve Hava Kompresörleri
8.2.5.	Kriyojenik Genleşme Prosesi	9.2.4.	Gemi ve Tanker Yükleme, Boşaltma
8.2.6.	Kuru-yatak adsorbsiyon prosesleri	9.2.5.	Pompalar, Borular, Valfler
8.2.7.	Asfalt Üretimi	9.2.6.	Tank Depolama