

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAM PETROL DİSTİLASYON ÜNİTESİ VE DİZEL  
HİDRODESÜLFÜRİZASYON ÜNİTESİNİN ASPEN HYSYS  
SİMÜLASYONU**

**TUĞÇE SELİN GÜNŞEN**

**KOCAELİ 2019**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAM PETROL DİSTİLYASYON ÜNİTESİ VE DİZEL**  
**HİDRODESÜLFÜRİZASYON ÜNİTESİNİN ASPEN HYSYS**  
**SİMÜLYASYONU**

**TUĞÇE SELİN GÜNŞEN**

**Prof.Dr. Osman BOZDAĞ**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr. Murat ŞEN**  
**Jüri Üyesi, Hacettepe Üniv.**

**Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**



**Tezin Savunulduğu Tarih: 15.02.2019**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında ham petrol distilasyon ünitesi ve desülfürizasyon ünitesinin Aspen Hysys programında tasarımı gerçekleştirilmiştir. Ham petrol distilasyon ünitesinden çıkan ürünler desülfürizasyon ünitesinde, satış için uygun olan kükürt ppm aralığına getirilerek, marj değeri hesaplanmıştır. Çalışmalarım sırasında tecrübeleri ve bilgileri ile bana destek olan, simülasyon çalışmalarımı bana sevdiren ve tezimin her aşamasında değerli bilgileriyle bana yol gösteren Sayın Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Osman Bozdağ'a,

Yüksek lisansta tanıştığım, derslerine girmekten büyük keyif aldığım ve bilgi birikimiyle her konuda bana yardımcı olan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Ramiz Gültekin Akay'a,

Çalışmalarım boyunca bana her türlü desteklerini esirgemeyen, tez dönemi boyunca beni hiç yalnız bırakmayan, bana sonuna kadar güvenen, sosyal hayatımda ve iş hayatımda bana destekleriyle yardımcı olan, yüksek lisansta tanışmış olup hayatımın tüm evrelerinde olacak olan canım arkadaşlarım Tuncay Kadioğlu, Merve Candemir ve Çağla Sara Çalışal'a,

Dünden bugüne her zaman arkamda olan, kararlarımın saygı gösterip maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen, bana her zaman güvenen sevgili annem Nezahat Günşen, babam Talat Günşen ve kardeşim Gökçe Günşen'e çok teşekkür ederim.

Şubat-2019

Tuğçe Selin GÜNŞEN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT .....	xi
GİRİŞ .....	1
1. HAM PETROL GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Ham Petrolün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	3
1.2. Ham Petrolün Sınıflandırılması.....	13
1.3. Dünyada Ham Petrol .....	15
1.4. Türkiye’de Ham Petrol .....	22
1.5. Ham Petrol Ve Ekonomi .....	26
1.6. Rafineri Ürünleri .....	27
1.6.1. Yakıt olan ürünler.....	28
1.6.2. Yakıt olmayan ürünler.....	31
1.6.3. Petrokimyasal hammaddeler .....	32
2. RAFİNERİ PROSESLERİ.....	33
2.1. Ham Petrol Preflaşsız Distilasyon Prosesi .....	33
2.2. Ham Petrol Preflaşlı Distilasyon Prosesi.....	35
2.3. Dizel-Kerosin Desülfürizasyon Prosesi.....	37
2.3.1. Genel reaksiyonlar ve proses kimyası .....	37
2.3.2. Dizel ve kerosin desülfürizasyon ünitesinin işletim sistemi .....	38
2.4. Nafta Katalitik Kükürt Giderme Prosesi .....	40
2.5. Sürekli Katalitik Reformer .....	41
2.6. Yarı Sürekli Katalitik Reformer .....	42
2.7. Parçalanma Prosesleri.....	43
2.8. Yardımcı İşleme Prosesleri .....	44
2.8.1. Amin işlemleri.....	44
2.8.2. Tuz giderme.....	45
2.8.3. Hidrotreating .....	45
2.8.4. Solvent deasfaltering .....	46
2.8.5. Solvent devaksing .....	46
2.8.6. Sweetening .....	47
2.8.7. Kükürt geri dönüşüm prosesi .....	47
2.8.8. Acı su ünitesi .....	48
3. LİTERATÜR ÖZETİ .....	50
4. ASPEN HYSYS SİMÜLASYON PROGRAMI.....	59
4.1. Ham Petrol Distilasyon Ünitesinin Aspen Hysys Programında Tasarımı.....	59
4.1.1. Ham petrol distilasyon ünitesi .....	63
4.1.2. Ham petrol nafta splitter kolonu.....	67
4.1.3. Ham petrol nafta debutanizer kolonu .....	69

4.2. Harman Petrol Aspen Hysys Simülasyonu .....	71
4.3. Ham Petrol Dizel Desülfürizasyon Ünitesinin Aspen Hysys Programında Tasarımı .....	72
4.3.1. Dizel stripper kolonu .....	78
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	81
5.1. Ham Petrol Distilasyon Ünitesinin Simülasyon Sonuçları.....	81
5.1.1. Ham petrol sıcaklık farklılıklarına göre karşılaştırmalar .....	82
5.1.2. Ürünlerin steam debisine bağlı değişim sonuçları .....	85
5.1.3. Ham petrol distilasyon ürünleri ASTM D86 sonuçları .....	89
5.2. Harman Ham Petrol ve Kerkük Ham Petrolünün TBP Karşılaştırma Grafikleri .....	91
5.3. Ham Petrol Ürünlerinin Desülfürizasyon Ünitesinin Simülasyon Sonuçları.....	94
5.3.1. Ağır dizelin hidrojen farklılıklarına göre desülfürizasyon ünitesinin simülasyon sonuçları .....	94
5.3.2. Diğer ürünlerin desülfürizasyon ünitesinin simülasyon sonuçları .....	96
5.4. Rafineri Simülasyonu .....	99
5.5. Rafineri Marjin Hesaplama Sonuçları .....	101
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	104
KAYNAKLAR .....	108
EKLER.....	112
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	117
ÖZGEÇMİŞ .....	118

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Petrol oluşum şeması .....	3
Şekil 1.2.	Parafinik hidrokarbonların açık formülü .....	8
Şekil 1.3.	Naftenler .....	8
Şekil 1.4.	Aromatikler .....	9
Şekil 1.5.	Sülfür bileşikler .....	10
Şekil 1.6.	Oksijenli bileşikler .....	10
Şekil 1.7.	Nitrojenli bileşenler .....	11
Şekil 1.8.	Ham petrolün kükürt üzerinden ülkere göre dağılımları .....	12
Şekil 1.9.	Ham petrolün fiziksel görüntüleri .....	15
Şekil 1.10.	Toplam OPEC petrol ihracatının yüzdeler değeri, 2016 .....	16
Şekil 1.11.	2009-2017 yılları arasında ham petrol varil fiyatları(\$) .....	18
Şekil 1.12.	Dünyada birincil enerji tüketimi .....	18
Şekil 1.13.	1990-2035 yılları arası bölge bazında dünya enerji talebi .....	19
Şekil 1.14.	Ülkelerin varil cinsinden 2017 petrol üretimi .....	21
Şekil 1.15.	Yakıtlarda yüzdeler olarak bölgesel tüketim .....	21
Şekil 1.16.	Türkiye’de kullanılan birincil enerji kaynakları .....	22
Şekil 1.17.	Türkiye’nin enerji tüketiminin sektörel dağılımı .....	23
Şekil 1.18.	2015 ve 2017 yılına ait Türkiye ‘de petrol üretim talep değeri .....	23
Şekil 1.19.	Türkiye’deki ham petrol boru hatları .....	24
Şekil 1.20.	Türkiye’deki toplam petrol tüketimi .....	26
Şekil 1.21.	Petrol fiyatlarını kısa, orta ve uzun vadede etkileyen parametreler .....	26
Şekil 1.22.	Bazı ham petrolerin fiyat fark eğilimleri .....	27
Şekil 2.1.	Ham petrol preflaşsız distilasyon akım şeması .....	35
Şekil 2.2.	Ham petrol preflaşlı distilasyon prosesi [28] .....	36
Şekil 2.3.	Kükürt giderme reaksiyonları, a)Merkaptan, b)Sülfid, c)Disülfid, d)Siklik Sülfid, e)Tiyofenik .....	38
Şekil 2.4.	Dizel desülfürizasyon akım şeması .....	40
Şekil 2.5.	Nafta Desülfürizasyon Prosesi .....	41
Şekil 2.6.	Sürekli katalitik reformer akış şeması .....	42
Şekil 2.7.	Yarı sürekli katalitik reformer akış şeması .....	43
Şekil 2.8.	Amin temizleme prosesi .....	45
Şekil 2.9.	Kükürt geri dönüşüm akış şeması .....	48
Şekil 2.10.	Acı su sıyırma akım şeması .....	49
Şekil 4.1.	Bileşenlerin seçimi .....	60
Şekil 4.2.	Peng-Robinson seçimi .....	60
Şekil 4.3.	Kitlesel özellik verilerin girişi .....	61
Şekil 4.4.	Hafif ürün verilerinin girişi .....	61
Şekil 4.5.	Distilasyon verilerinin girişi .....	61
Şekil 4.6.	Yoğunluk verilerinin girişi .....	62
Şekil 4.7.	Aspen Hysys de ham petrol distilasyon ünitesi proses akım şeması .....	64
Şekil 4.8.	Aspen Hysys distilasyon kolonunun açık görünümü .....	64
Şekil 4.9.	Side stripper çalışma parametreleri .....	65
Şekil 4.10.	Pump around(PA) çalışma parametreleri .....	66

Şekil 4.11. Distilasyon kulesinin Aspen Hysys'te tasarımı .....	66
Şekil 4.12. Distilasyon kulesinin Aspen Hysys de çalışma koşulları .....	67
Şekil 4.13. Nafta splitter Aspen Hysys de tasarım bölümü.....	68
Şekil 4.14. Nafta splitter Aspen Hysys de çalışma koşulları .....	69
Şekil 4.15. Nafta deutanizer Aspen Hysys de tasarım bölümü .....	70
Şekil 4.16. Nafta deutanizer Aspen Hysys de çalışma koşulları.....	71
Şekil 4.17. Ağır Dizel desülfürizasyon ünitesi için bileşenlerin seçimi .....	73
Şekil 4.18. PRSV seçimi .....	73
Şekil 4.19. Dizel desülfürizasyon reaksiyonu .....	74
Şekil 4.20. Dizel dönüşüm reaksiyonu.....	74
Şekil 4.21. Aspen Hysys de reaksiyon seçim ekranı.....	75
Şekil 4.22. Aspen Hysys de dizel desülfürizasyon ünitesi proses akım şeması.....	76
Şekil 4.23. Dizel stripper Aspen Hysys de tasarım bölümü.....	79
Şekil 4.24. Ağır Dizel stripper Aspen Hysys de çalışma koşulları .....	80
Şekil 5.1. Distilasyon kolonunun TBP grafiği .....	82
Şekil 5.2. Ürün kesim dağılımı .....	82
Şekil 5.3. Distilasyon steam debisine bağlı Resude sıcaklık ve kütleli debi değişim grafiği.....	86
Şekil 5.4. Stripper steam debisine bağlı Kerosin sıcaklık ve kütleli debi değişim grafiği.....	87
Şekil 5.5. Stripper steam debisine bağlı Hafif Dizel sıcaklık ve kütleli debi değişim grafiği.....	87
Şekil 5.6. Stripper steam debisine bağlı Ağır Dizel sıcaklık ve kütleli debi değişim grafiği.....	88
Şekil 5.7. LPG'nin simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği.....	89
Şekil 5.8. Hafif nafta ve ağır nafta'nın simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği .....	90
Şekil 5.9. Kerosin'in simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği.....	90
Şekil 5.10. Hafif dizel ve ağır dizel'in simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği .....	90
Şekil 5.11. LPG TBP karşılaştırma grafiği .....	91
Şekil 5.12. Hafif nafta ve ağır nafta TBP karşılaştırma grafiği .....	92
Şekil 5.13. Kerosin TBP karşılaştırma grafiği .....	92
Şekil 5.14. Hafif dizel ve ağır dizel TBP karşılaştırma grafiği.....	93
Şekil 5.15. Distilasyon kolonu tepsi sıcaklıkları karşılaştırma grafiği.....	93
Şekil 5.16. Reaktör çıkış dizelin farklı hidrojen debilerine göre kükürt derişim(ppm) grafiği .....	96
Şekil 5.17. Ham petrol damıtım kesimlerinin moleküllerindeki karbon atomları.....	100
Şekil 5.18. Tipik hafif(0,80 gr/cm <sup>3</sup> ) ve ağır(0,92 gr/cm <sup>3</sup> ) ham petrol kesimleri .....	101
Şekil A.1. Ağır Dizel'in 5,21 m <sup>3</sup> /s hidrojen debisi ile oluşan Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları .....	113
Şekil A.2. Ağır Dizel'in 7,29 m <sup>3</sup> /s hidrojen debisi ile oluşan Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları .....	113
Şekil B.1. Ağır Dizel'in 9,37 m <sup>3</sup> /s hidrojen debisi ile oluşan Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları .....	114
Şekil B.2. LPG'nin Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları.....	114
Şekil C.1. Hafif Nafta'nın Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları.....	115

Şekil C.2. Ağır Nafta'nın Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları.....	115
Şekil D.1. Kerosin'in Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları .....	116
Şekil D.2. Hafif Dizel'in Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları.....	116





## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Ham petrolde API sınıflandırması .....	5
Tablo 1.2.	Ham petrol, doğal gaz ve asfalt arasında bileşen analizi .....	11
Tablo 1.3.	Ham petrolün API ve ağırlıkça kükürt değerlerine göre sınıflandırılması .....	15
Tablo 1.4.	OPEC üyelerinin petrol ihracat değerleri .....	17
Tablo 1.5.	Ülkelerin varil cinsinden petrol rezervleri .....	20
Tablo 1.6.	Türkiyede üretilen ve üretilecek şirket isimleri rafinaş kapasite, satış miktarları.....	25
Tablo 1.7.	Ürün çeşitleri ve distilasyon aralığı genel özeti .....	29
Tablo 4.1.	Distilasyon ünitesi desalter çalışma parametresi .....	63
Tablo 4.2.	Distilasyon ünitesi fırın çalışma parametresi.....	63
Tablo 4.3.	Distilasyon kolonu çalışma parametreleri .....	65
Tablo 4.4.	Ham petrol nafta splitter kolon çalışma parametresi .....	68
Tablo 4.5.	Ham petrol nafta deutanizer kolonunun çalışma parametresi.....	70
Tablo 4.6.	Ham petrolerin kimyasal içeriği .....	72
Tablo 4.7.	Ham petrolerin TBP değerleri .....	72
Tablo 4.8.	Desülfürizasyon ünitesi fırın çalışma parametresi.....	77
Tablo 4.9.	Desülfürizasyon ünitesi reaktör çalışma parametresi .....	77
Tablo 4.10.	Desülfürizasyon ünitesi yüksek basınç seperatörü çalışma parametresi.....	77
Tablo 4.11.	Desülfürizasyon ünitesi alçak basınç seperatörü çalışma parametresi.....	78
Tablo 4.12.	Desülfürizasyon ünitesi dizel stripper çalışma parametreleri.....	79
Tablo 5.1.	Ticari rafineri ham petrol distilasyonu ve Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu .....	81
Tablo 5.2.	Nafta ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu .....	83
Tablo 5.3.	Kerosin ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu .....	83
Tablo 5.4.	Hafif dizel ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu.....	84
Tablo 5.5.	Ağır dizel ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu.....	84
Tablo 5.6.	Resude ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu .....	85
Tablo 5.7.	Ticari rafineri, Kerkük ham petrol ve Harman petrol distilasyonu Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu.....	88
Tablo 5.8.	Ticari rafineri dizel desülfürizasyon ve Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu .....	94
Tablo 5.9.	Farklı hidrojen debilerine göre dizel tanka gönderilen akımların içeriği .....	95
Tablo 5.10.	Dizel içerisindeki kükürt derişim(ppm) değişimi .....	96
Tablo 5.11.	Tanka gönderilen LPG akım içeriği.....	97
Tablo 5.12.	Tanka gönderilen Hafif Nafta akım içeriği.....	97
Tablo 5.13.	Tanka gönderilen Ağır Nafta akım içeriği.....	97
Tablo 5.14.	Tanka gönderilen Kerosin akım içeriği .....	98
Tablo 5.15.	Tanka gönderilen Hafif Dizel akım içeriği .....	98
Tablo 5.16.	Petrol ürünlerinin desülfürizasyon sonuçları .....	98

Tablo 5.17. Ürünlerin rafineri satış fiyatları .....	102
Tablo 5.18. Rafineri marjı hesaplamasında kullanılan veriler .....	102



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\rho$	: Yoğunluk, (kg/m <sup>3</sup> )
kg	: Kilogram
g	: Gram
s	: Saat
m	: Metre
m <sup>3</sup>	: Metreküp
C	: Konsantrasyon, (mol/L)
°C	: Santigrat
%	: Yüzde

### Kısaltmalar

API	: American Petroleum Institute (Amerikan Petrol Enstitüsü)
CCR	: Countunes Catalist Regeneration (Sürekli Kataliz Rejenerasyonu)
DEA	: Dietanolamin
HAD	: Heavy Diesel (Ağır Dizel)
HDU	: Ham Petrol Distilasyon Ünitesi
HDO	: Hydrode Oxygenation (Hidrodeoksijenasyon)
HDS	: Hydrodesulphurization (Hidrodesülfürizasyon)
HFO	: Heavy Fuel Oil (Ağır Yakıt Yağı)
HSRN	: Heavy Straight-Run Naphtha (Ağır Oktan Sayısı Düşük Nafta)
HVGO	: Heavy Vacuum Gas Oil (Ağır Vakum Gaz Yağı)
LAD	: Light Diesel (Hafif Dizel)
LPG	: Liquified Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
LSRN	: Light Straight-Run Naphtha (Hafif Oktan Sayısı Düşük Nafta)
LVGO	: Light Vacuum Gas Oil (Hafif Vakum Gaz Yağı)
MEA	: Dimetanolamin
OPEC	: Organization Of Petroleum Exporting Countries (Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü )
PPM	: Parts Per Million (Milyonda Bir)
RIPI	: Research Institute of Petroleum Industry (Petrol Endüstrisi Araştırma Enstitüsü)
SWS	: Sour Water Stripper (Acı Su Sıyırma)
TBP	: True Boiling Point (Gerçek Kaynama Noktası)
UDHDS	: Ultra Deep Hydrodesulphurization (Ultra Dip Hidrodesülfürizasyon)

# HAM PETROL DİSTİLYASYON ÜNİTESİ VE DİZEL HİDRODESÜLFÜRİZASYON ÜNİTESİNİN ASPEN HYSYS SİMÜLASYONU

## ÖZET

Fosil yakıtlar dünyada önemli enerji kaynaklarından biridir. Ham petrol yeraltından çıkarıldıktan sonra, ham petrolü kullanılabilir hale getirebilmek için rafinerizasyon işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Dizelin içerisindeki kükürdü temizlemeden kullanmak SO<sub>2</sub> emisyonuna sebep olmaktadır. Bu durum aracın motor ömrünü kısaltmakta, çevreyi ve insan sağlığını kötü etkilemektedir.

Bu çalışmada, öncelikle ham petrol fraksiyonlarına ayırma işlemi olan distilasyon ünitesinin ve hidrodesülfürizasyon ünitesinin simülasyonu çok yaygın bir proses mühendisliği programı olan Aspen Hysys ile gerçekleştirildi. Distilasyon ünitesinde ve hidrodesülfürizasyon ünitesi için kullanılan ekipmanlar ve fraksiyonlama işlemi için gerekli parametreler ticari bir ham petrol rafinerisinden alındı.

Ham petrol distilasyon ünitesinde 208,3 m<sup>3</sup>/s hacimsel akış hızı ile Kerkük ham petrolü beslendi. Distilasyona giren ham petrolün farklı sıcaklık aralıklarında (328-368 °C aralığında) oluşan ürünlerindeki parametreler arasındaki farklılıklar incelendi. Aynı yöntem kullanılarak harman petrol (Alaska, Azeri Hafif, Basra Ağır, Brent ve Kerkük) içinde simülasyon yapılarak sonuçlar incelendi. İçeriğinde ağırlıkça %1.89 kükürt olan dizel, desülfürizasyon ünitesine 20,8 m<sup>3</sup>/s hacimsel akış hızında beslendi. Reaktörün verimi %80 iken, reaksiyon sonucunda dizel içerisinde kükürt derişimi 8,2 ppm gözlemlendi. Desülfürizasyon ünitesinde farklı hidrojen akış hızlarına göre (5,21-7,29-9,37 m<sup>3</sup>/s) dizel üzerindeki farklılıklar incelendi. Diğer tüm ürünler, satış için gerekli olan kükürt ppm aralıklarında desülfürizasyon ünitesinde üretildi ve rafineri marj (5,8 \$/varil) hesaplaması yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Aspen HYSYS, Distilasyon, Dizel, Hidrodesülfürizasyon, Simülasyon.

## **THE ASPEN HYSYS SIMULATION OF CRUDE OIL RAFINERY DISTILLATION UNIT AND DIESEL HYDRODESULPHURIZATION UNIT**

### **ABSTRACT**

Petroleum fossil fuel is the most important energy sources of the world. After the crude oil is removed from the underground, it is necessary to undergo refining processes to make crude oil available. Using this diesel fuel without removing these sulphur compounds leads to the emission of SO<sub>2</sub>. It also reduces the life of engine and unwanted effects to the environment and human health.

In this study, firstly, simulation of distillation unit and hydrodesulphurization unit which is a crude oil fractionation process was conducted with Aspen Hysys, a very common process engineering program. The equipment and parameters required for fractionation used in the distillation unit and hydrodesulphurization unit were obtained from a commercial crude oil refinery.

Kirkuk crude oil was fed to the distillation unit with a volume flow rate of 208.3 m<sup>3</sup>/h. Differences between in products formed at different temperature ranges (between 328-368 °C) in distillation were investigated. The results were simulated by using the same method in the blend oil (Alaska, Azeri Light, Basra Ağır, Brent and Kirkuk). The diesel, which contained 1.89% sulfur by weight, was fed to the desulphurization unit at a flow rate of 20,8 m<sup>3</sup>/h. While the yield of the reactor was 80%, 8,2 ppm by concentration of sulfur was observed in the diesel reaction. Moreover, also the effects of different operation parameter values such as hydrogen flow rate etc. were investigated on simulation. According to the different hydrogen flow rates (5,21-7,29-9,37 m<sup>3</sup>/ h) in the desulphurization unit, differences diesel were investigated. All other products were produced in desulphurisation unit in sulfur ranges required for sale and refinery margin (5,8 \$/barrel) was calculated.

**Keywords:** Aspen HYSYS, Distillation, Diesel, Hydrodesulphurization, Simulation.

## GİRİŞ

Dünyanın ve insanoğlunun devamı sağlanması için enerjiye ihtiyacı vardır. Dünya enerji kaynaklarına bakıldığı zaman yenilenebilir enerji kaynaklar ve yenilenemeyen enerji kaynakları olarak ikiye ayrılır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerji ve biyokütle enerjisi gibi alternatif enerjiler örnek verilebilir. Yenilenemeyen enerji kaynaklarına ise, kömür, petrol, doğalgaz ve nükleer enerji örnek verilebilir. İki enerji kaynak türü içinde karşılaştırma yapıldığında, yenilenemeyen enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha fazla enerji elde edildiği öngörülmüştür.

Yenilenebilir enerji kaynakları, sürekli devam halinde bulunan doğal süreçlerdeki var olan enerjiden elde edilen enerji türüdür. Bu yenilenebilir enerji kaynakları üretimleri esnasında CO<sub>2</sub> emisyonları kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtları ile karşılaştırıldığında daha az seviyede çıktığı için çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri düşüktür. Fakat olumsuz tarafı yenilenemeyen enerji kaynaklarına göre daha az enerji elde edilmesidir. Bu yüzden fosil yakıt üretimi esnasında proses içinde çevrede oluşacak zararları yok etmek amacıyla çok fazla temizleme çalışmaları gerçekleştiriliyor. Petrol doğalgaz gibi yenilenemeyen enerji kaynakları bu proseslere örnek verilebilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları birkaç yıl sonra tükenme durumuna geldiğinde yenilenemeyen enerji kaynaklarından nükleer enerji kullanımı artış olarak öngörülmektedir.

Yenilenemeyen enerji kaynaklarından biri olan nükleer enerji kaynağı dünyada daha fazla kullanımını sağlamak için çalışmalara devam edilen enerji kaynağıdır. Ama günümüz de dünyada kullanımı fazla olan petrol fosil yakıttır. Petrolden diğer enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında çok daha fazla enerji elde edilmektedir.

Ham petrolden enerji elde edebilmek için belirli işlemler gerekmektedir. Petrolün kalitesi, API gravite ve yoğunluk özelliklerine göre değişkenlik gösterir. Enerji üretiminde kullanılan kaynakların arasında petrol %40 ile yüksek bir orana sahiptir.

Ham petrolden enerji elde etmek için belirli proseslerden geçirilmesi gerekmektedir. Ham petrol, ham petrol rafinerizasyonunda fraksiyonlama yöntemiyle ürün elde edilmesi ve elde edilen ürünün enerji olarak kullanımı sağlanır. Ham petrol distilasyon ünitesi sonucu elde edilen ürünler, satışa sunulmadan önce kalitelelerini arttırmak amacıyla Reforming, Polimerizasyon, Hidrotreating, Sweetening, Solvent Devaksing, Desülfürizasyon vb. gibi işlemlere tabii tutulur. Bu prosesler çevreye ve proseslere en uygun çalışma koşullarına bağlı olarak uygulanır. Ham petrolden elde edilen ürünler genel olarak; LPG, nafta, kerosin, hafif dizel, ağır dizel ve residue yani asfalt, fuel oil gibi ürünler olarak sıralanabilir. Günümüzde en çok kullanılan ve kalite bakımından yüksek değerlere sahip olan petrol ürünleri nafta ve dizeldir.

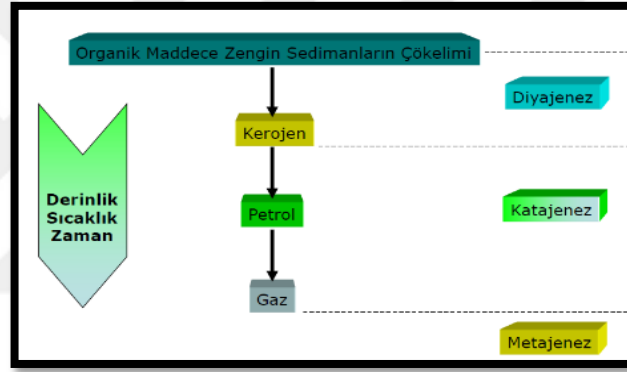
Ham petrol fraksiyonlama işlemi sonucu oluşan dizel ürünün içinde kükürt, azot gibi istenmeyen birçok bileşikler bulunmaktadır. Dizel ürünü de satışa sunulmadan önce insan ve çevre sağlığını korumak amacıyla belirli temizleme işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. En önemli proses hidrosülfürizasyon işlemidir. Euro 5 emisyon standardına göre dizel yakıtta izin verilen kükürt bileşikleri 10 ppm olarak sınırlandırılmıştır. Rafineri proseslerin de dizeli maksimum 10 ppm olacak şekilde temizlenmesi işlemlerine tabii tutulmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; ticari ham petrol rafineri distilasyon ünitesinin Aspen Hysys programı üzerinde simülasyonunun yapılması ve distilasyona giren ham petrolün farklı sıcaklıklarda çıkan ürünlerin sonuç parametrelerinin kıyaslanması, ham petrol distilasyon ünitesi ASTM D86 sonuçlarının ticari rafineri ve simülasyon sonuçlarıyla karşılaştırılıp yorumlanması, aynı yöntem kullanılarak harman petrol (Alaska, Azeri Hafif, Basra Ağır, Brent ve Kerkük) içinde simülasyon yapılarak sonuçları tek Kerkük ham petrol sonuçları ve ticari ham petrolün sonuçları ile kıyaslanmasıdır.

Ayrıca rafinerideki desülfürizasyon ünitesinin dizel ürününün AspenHysys üzerinde tasarımı yapılması, farklı hidrojen debilerine göre dizel stripper off gaz çıkış akımının ve dizel tank akım parametrelerinin karşılaştırılmasıdır. Distilasyon ünitesinden çıkan tüm ürünleri satışı için gerekli olan kükürt ppm aralıklarında desülfürizasyon ünitesinde üretimi gerçekleştirilip marj hesaplaması yapılmasıdır.

## 1. HAM PETROL GENEL BİLGİLER

Yeraltında bitki, hayvan ve binlerce maddenin kalıntıları, organik maddelerinin binlerce yıl deniz, akarsular gibi ortamlarda değişkenliğe uğrayarak kum kil mineral tanecikleri ile dibe çökerek yığılır. Yer tabasının kayması sonucu bu madde yerini hidrojen-karbon karışımını oluşturur. Kendine özgü kokusu olan, metan, etan, propan, bütan gibi çeşitli hidrokarbonlardan oluşan koyu renkli, yapışkan, yanıcı ve sıvı özelliklerine sahip bir fosil enerji yakıtıdır. Şekil 1.1’de petrol oluşum şeması gösterilmiştir [1].



Şekil 1.1. Petrol oluşum şeması [1]

Ham petrol rafinasyonunun tarihçesi

Petrol endüstrisi, ticarı olarak ilk kuyunun 1859’da açılarak ve petrolden gaz yağı elde edilmesi ile başlamıştır. İlk olarak basit distilasyon yöntemlerle başlayıp daha sonra bugünlere kadar gelen karmaşık proses aşamalarına kadar gelmiştir. İç yanmalı motorların keşfedilmesiyle benzin ve dizel gibi yakıtların üretimi başlanmıştır. Daha sonra uçak yakıt ihtiyazından dolayı jet yakıtı gibi petrol ürünlerin üretilmesine sebep olmuştur.

### 1.1. Ham Petrolün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Yoğunluk

Yoğunluk veya özkütle birim hacimde madde miktarıdır.  $\rho$  ile gösterilir. Yani bir maddenin ağırlığını içerisinde bulunan suyun ağırlığına oranıdır. Yoğunluk her



madde için sıcaklık ve basınca bağı olarak değişken gösterir. Petrol yoğunluğu 0,6-1,00 kg/m<sup>3</sup> aralığında değişiklik göstermektedir.

Bir atmosfer basınç altındaki petrolün yoğunluğu 60°F (15,5°C) sıcaklık olarak gösterilir. Ham petrol yoğunluğunu etkileyen faktörler, kendine özgü kimyasal bileşimine, hidrokarbon yüzdesine, sülfür oranı, gaz miktarı, reçine asfalt, ağır ve hafif hidrokarbonların oranları ve sıcaklık gibi sınıflandırılabilir. Yoğunluk azaldıkça ham petrolün işletme sistemi daha kolay ve verimli olacağından petrolün fiyatı da artmaktadır.

Yoğunluk Amerika’da API, Avrupa’da Baume derecesi ile gösterilir. Petrolün yapısı hakkında yorum yapabilmek için API gravitesi önemli bir ölçüttür. Yoğunluk yerine spesifik gravitenin fonksiyonu olan API gravite ile gösterilebilir. Spesifik gravite sıcaklıklar aynı olmak şartıyla bir maddenin hacminin ağırlığının, aynı maddenin hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Aşağıda spesifik gravite, API ve Baume gibi petrol yapısı hakkında yorum yapabilmeye yarayan denklemler gösterilmiştir [2-4]. Denklem (1.1), (1.2) ve (1.3) ‘de formüller gösterilmiştir.

$$\text{Spesifik gravite}(60/60^\circ\text{F}) = \rho(\text{petrol})60^\circ\text{F}/\rho(\text{su})60^\circ\text{F} \quad (1.1)$$

$$\text{API} = (141,5/\text{Spesifik gravite}(60/60^\circ\text{F})) - 131,5 \quad (1.2)$$

$$\text{Baume} = (140/\text{Spesifik gravite}(60/60^\circ\text{F})) - 130 \quad (1.3)$$

Petrolün API gravitesi yükseldikçe incelik, yani kalitesi artar. Bir başka deyişle, hafif ham petrolerin API graviteleri yüksek, spesifik graviteleri düşüktür. Yüksek API graviteli ve düşük karbonlu ham petroler, genelde benzin ve hafif petrol ürün üretir. Düşük API graviteli ve yüksek karbonlu ham petroler naftenik yönünden zengindir.

Ham petrol API yönünden üç ayrı kategoride incelenir. Ham petrol API sınıflandırılması Tablo 1.1’de gösterilmiştir [5].

Tablo 1.1. Ham petrolde API sınıflandırması [5]

API Derecesi	Tanım	Viskozite	Renk	Ana Bileşimi
0°	Ağır	Çok viskoz	Koyu	Asfalt
22,3°-31,3°	Orta	Orta	Kahve	Benzin+Dizel
31,3°-47°	Hafif	Akışkan	Açık sarı	Kondensat/Benzin

Naftenik ham petroller genelde 45 API derecesine sahiptir. Ham petrol ağırlaştıkça bu değer 20 hatta 11'e kadar düşer. API derecesi 35 olan ham petrolün bileşimi %50 naften, %8 asfalt, %7 aromatikler olarak bölünmektedir.

Ham petrol yapısı bakımından inceleyen bir diğer özellikler ise, BMCI veya CI değerleridir. BMCI, ham petrol fraksiyonunun ortalama kaynama noktası ve yoğunluğu ile ilişkilidir. BMCI parafinler için 0, benzen için 100 dür. BMCI formülü Denklem (1.4)'de gösterilmiştir. Düşük BMCI parafince zengin olduğunu, yüksek ise aromatik yapıya bileşenlerin fazla olduğunu gösterir [5].

$$BMCI = (48640/K) + (473,7/d) - 456,8 \quad (1.4)$$

K: Hampetrol fraksiyonlarının %50'sinin distillendiği kaynama noktası(Kelvin derecesi)

d: Hampetrol fraksiyonlarının 60/60°F 'daki yoğunluğu [5].

Hacim

Sıvı ham petrol hacmi 60°F ve 1 atm basınçta ölçülür, varil cinsinden yazılır. Hacmi etkileyen faktörler basınç, sıcaklık ve petrol içindeki çözünmüş olan maddelerdir.

1 varil=159 litredir. Doğal gaz aynı koşullarda ft<sup>3</sup> veya m<sup>3</sup> olarak ifade edilir. Ham petrol hacmi belli bir koşullarda dinlendirilmesiyle %6-8 oranında azalma gözlemlenebilir [6].

Viskozite

Viskozite genel anlamıyla sıvı veya gazın akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Yani akışkanlığın tam tersidir. Ham petrol içindeki yoğunluk ve ağır

bileşen miktarı arttıkça viskozite de artar, sıcaklık ve gaz miktarı arttıkça viskozite düşer.

Viskozite birimi 'Poiz'dir. Bir ham petrol 1 cm<sup>2</sup> kesitindeki kapalı yerde 1 dyn basınç altında 1 saniyede 1 cm ilerliyebiliyorsa viskozitesi 1 Poiz'dir. Poiz'in yüzde birine Santipoiz denir.

Düşük viskoziteli ham petrol her zaman daha elverişlidir ve kullanışlıdır. Düşük viskoziteli ham petrolün taşınması kullanılması kolayken, yüksek viskoziteli ham petrolün taşınması ve kullanılması bir okadar zordur [7].

#### Renk ve Koku

Ham petrol rengi yeşilimsi, bazen kırılan ışıpta açık sarı, kırmızı veya siyah olabilir. Kokusu ise, doymamış hidrokarbon, kükürt ve nitrojen ve diğer maddelerin yoğun olduğu ham petroler kötü kokulu olurken, hafif hidrokarbonlu ham petroler ise standart kokuludur.

Bu açıklamadan yola çıkarak, ham petrolün özgül ağırlığı azaldıkça rengi açılır, özgül ağırlığı arttıkça rengi koyulaşır gibi bir yorum yapılabilir [7].

#### Kalori Değeri

Bir maddenin kalorifik değeri ısıl değeri anlamına gelmektedir. Isıl değer ise, bir yakıtın yanması sonucu 1 gramında verdiği ısı miktarıdır. Ham petrolün kalori değeri özgül ağırlığı ile ters orantılıdır. Kalori değeri birimi kal/g şeklindedir. Yani petrolün özgül ağırlığı arttıkça kalori değeri azalır, özgül ağırlığı azaldıkça kalori değeri artar.

Örnek verilecek olursa, özgül ağırlığı 0,9 olan 17 API petrolün kalori değeri 10500 kal/g, özgül ağırlığı 0,7 olan 70 API petrolün kalori değeri 11700 kal /g 'dır [6].

#### Kırılma İndisi

Bir maddenin kırılma indisi, aynı maddeyle yol alan ışığın, boşlukta yol alan ışığa göre yavaş ilerlediğini gösteren bir katsayıdır.

Petrolün yoğunluğuna göre kırılma indisi değişiklik gösterir. Petrol yoğunluğu azaldıkça kırılma indisi küçülürken, yoğunluğu artttıkça kırılma indiside artar. Petrol yoğunluğuna göre kırılma indisi 1,39 ile 1,49 arasında değişiklik göstermektedir [7].

#### Parlama Noktası

Parlama noktası bir maddenin uçucu yanabilen buharlarının bir alevle teması esnasında tutuğu en düşük sıcaklığa denir. Bir başka deyişle yanıcı bir sıvı buharının alev aldığı en düşük sıcaklıktır. Petrol içinde aynı şey söz konusudur, petrol buharının üzerine alev tutulduğunda ilk ateşlenme anı petrolün parlama noktasıdır. Parlama noktası farklı sıcaklıklarda distilasyon yapılabilen ürünlerin oranlarının belirlenmesinde kullanılabilir [7].

#### Flüoresans Özelliği

Belirli bir dalga boyunda olan ışınlar, özel bileşikler üzerinden dalga boyu farklı olan ışınlar halinde yansılar ve renk değişimine uğrarlar. Bu olaya floresans olayı denir.

Petrol ise ultraviyole ışık altında sarı-yeşil-mavi renklerde flüoresans özelliği gösterir. Bu özellik sayesinde petrolün kolayca belirlenmesini ve yorum yapılması sağlanır [7].

#### Ham petrolün kimyasal özellikleri

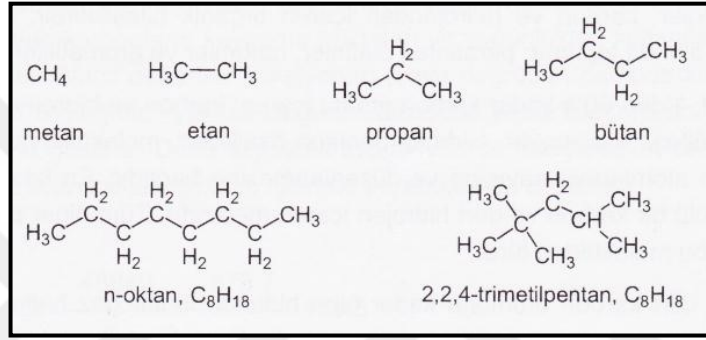
Ham petrol birçok hidrokarbonların (HC) karışımlarından oluşur. Karbon (C) ve hidrojenin (H) karışık bileşikleri ve birbiriyle reaksiyonları ham petrolü oluşturur. Karbonun yalnız hidrojen atomuyla olan organik bileşiklerinin hepsine hidrokarbon olarak tanımlanıp, petrol ve doğal gaz oluşumunu sağlarlar.

Hidrokarbonlar doymuş ve doymamış olarak başlıca iki grupta incelenir.

- a) Doymuş (Olefinler) ve Doymamış (Parafinler( $C_nH_{2n+2}$ )) Hidrokarbonlar: Hidrokarbonlar, karbon ve hidrojen ve daha farklı bileşikler içeren organik bileşiklerdir. Ham petrol 1'den 60'a kadar karbon atomu içeren karbon hidrojen moleküllerinin karışımıdır. Ham petrolde parafinik, naftenik ve aromatik olmak üzere üç temel hidrokarbon vardır. Doymuş hidrokarbonlar ise ham petrolde en çok iki bileşenden birini oluşturur. Parafinlerde yaptıkları bağa göre özellikleri

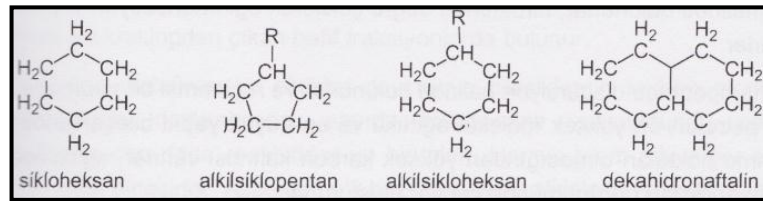
vardır. Karbon atomları birbiriyle düz zincirli bağlar yapan n-parafinler (Düz zincirli parafinler)'dir. Önemli bileşikler; Metan( $\text{CH}_4$ ), Etan( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), Propan( $\text{C}_3\text{H}_8$ ).

Parafinik petroler hafif ham petrolerdir, akışkandırlar. Viskoziteleri düşüktür, yoğunlukları 0,85 altındadır. Petrol içeriğinde kükürt miktarı da oldukça düşüktür. Parafinlerde genellikle 5 karbona kadar olanlar doğal gaz, 5-17 karbonlu sıvı(benzin, gazyağı, mazot), 17-22 karbonlu olanlar yarı katı(makine yağları, jölemsi petrol ürünleri), 23 ve daha fazla karbonlu olanlar katıdır (asfalt,zift gibi). Şekil 1.2'de parafinik hidrokarbonların açık formülü gösterilmiştir [2].



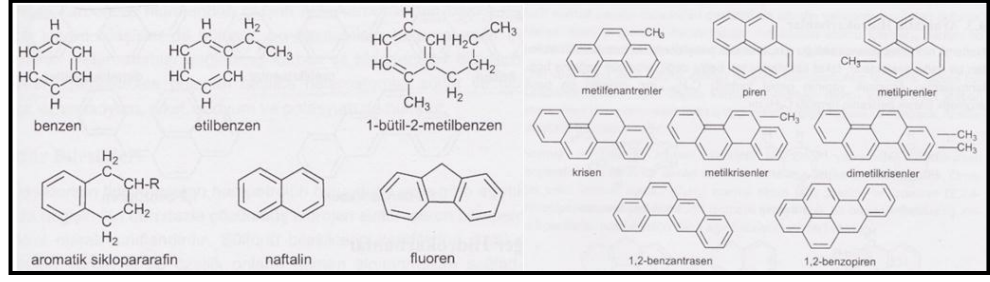
Şekil 1.2. Parafinik hidrokarbonların açık formülü [2]

- Naftenler( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ): Ham petrolde en çok bulunurlar. 5 veya 6 karbon atomu içerir. Bu grup petroler %20 den az parafin içerirler. Kükürt oranı oldukça düşüktür. Şekil 1.3' te naftenlerin açık formülü gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Naftenler [2]

- Aromatikler ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ): Aromatikler tek veya çok halkalı olabilirler, bir benzen halkası içerirler ve hidrojen içerikleri düşüktür. Aromatikler ham petroler de %15 den daha az miktarda bulunur. Asfalt miktarları da yüksektir. Kükürt oranı %1 in üzerindedir. Çok ağır kokuları vardır. Renksiz, uçucu sıvı halinde bulunurlar. Örneğin: benzen( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Şekil 1.4'te aromatiklerin açık formülü gösterilmiştir [2].

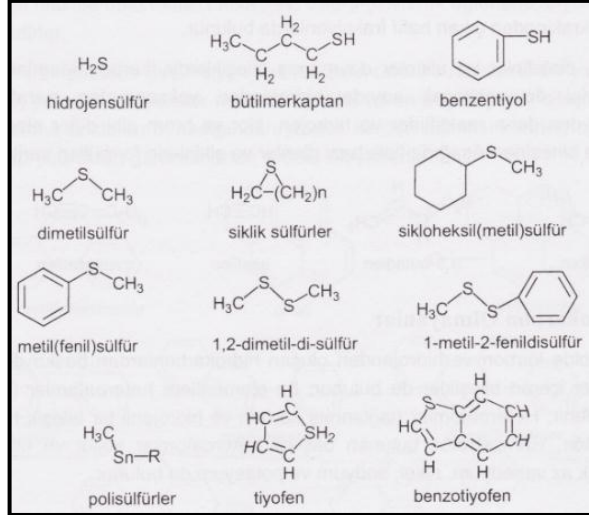


Şekil 1.4. Aromatikler [2]

- b) Hidrokarbon Olmayanlar: Petrol içerisinde karbon ve hidrojen atomlarından hariç başka elementlerde içerir. Bu elementlere heteroatomlar denir. Ham petrolde bulunan başlıca heteroatomlar sülfür ve nitrojendir, az miktarda da vanadyum, nikel, sodyum ve potasyumda bulunur.
- Sülfür Bileşikleri: Sülfür bileşikleri genellikle petrol içerisinde %2-6 arasındadır. %1 den fazla hidrojen sülfür içeriyorsa acı petrol olarak adlandırılır. Kükürt ham petrol içerisinde hidrojen sülfür( $H_2S$ ), elementel kükürt ya da merkaptan, sülfürler, disülfürler vb gibi bileşikler halinde bulunur.

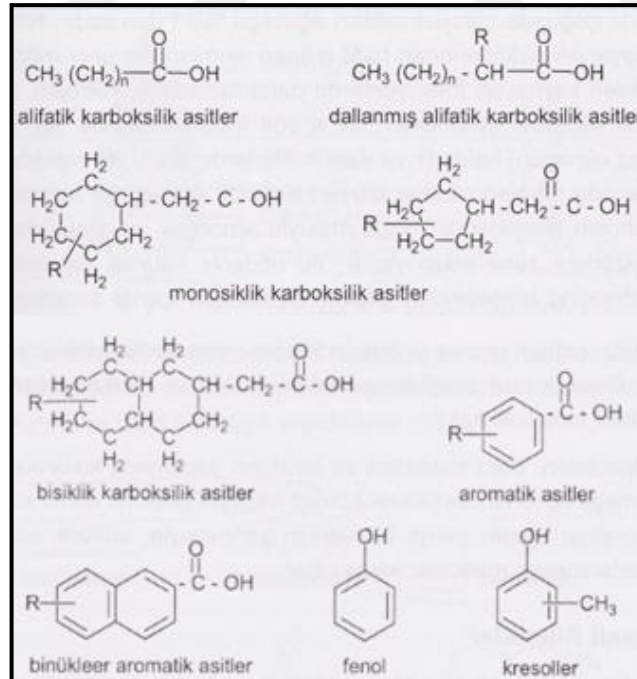
Hidrojen sülfür çok zehirli bir gazdır, oksijeni bloke ederek hücre solunumunu durdurur. Rafineri proseslerinde bu zehirli gazın bir şekilde yok edilmesi için hidrojen sülfürü desülfürizasyon prosesinde kısmi yanma işlemlerinden geçirilerek elementel sülfür(kükürt) elde edilir. Bu prosese claus prosesi de denir. Şekil 1.5' te sülfür bileşiklerin açık hali gösterilmiştir.

Hidrojen sülfür, rafineri prosesinde korozyona sebep olan birincil maddedir. Diğer korozyona sebep olanlar ise merkaptan ve elementel sülfürdür. Kükürtlü bileşik içeren petrol ürünleri yanarsa, sülfürik asit ve sülfür dioksit gibi istenmeyen maddeler ortaya çıkar. Rafineri prosesinde kullanılan ekipmanlar, borular ve tankların yapımında kullanılan demir, çelik malzemesinin kükürtlü bileşiklerin korozif etkisiyle piroforik demir sülfat meydana gelir [2].



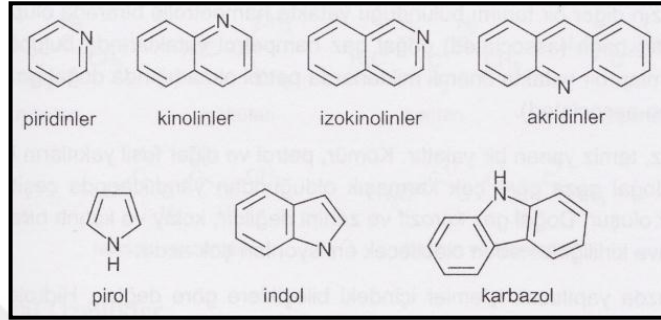
Şekil 1.5. Sülfür bileşikleri [2]

- Oksijenli Bileşikler: Petrolde oksijenli bileşikler oldukça kompleks yapıdadır. Oksijenli bileşikler karmaşık yapılı olan karboksilik asitler, fenoller, esterler, amidler vb. gibi bileşiklerdir. Bunlar asidik karakterde olduğu için petrol içerisinde uzaklaştırılması gerekmektedir. Şekil 1.6'da oksijenli bileşiklerin açık formülü gösterilmiştir [2].



Şekil 1.6. Oksijenli bileşikler [2]

- Azotlu Bileşikler: Ham petrolde nitrojen miktarı %0,1 dir. Katalitik kraking ve hidrokraking proseslerinde nitrojen bozularak amonyak ve siyanür oluşturur. Bunlar katalizörlerin zehirlenmesine sebebiyet oluşturur. Bu yüzden katalitik proseslere verilen akımlar hidrotreating proseslerinden geçirilerek nitrojen varlığı zararsız hale getirilir. Şekil 1.7’de nitrojenli bileşenlerin açık formülü ve Tablo 1.2’de ham petrol, doğal gaz, asfalt arasındaki bileşen analizleri gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Nitrojenli bileşenler [2]

Tablo 1.2. Ham petrol, doğal gaz ve asfalt arasında bileşen analizi [1]

Elemen	Ham Petrol	Doğal Gaz	Asfalt
<b>Karbon(C)</b>	82,2-87,1	65,0-80,0	80,0-85,0
<b>Hidrojen(H)</b>	11,7-14,7	1,0-25,0	8,5-11,0
<b>Kükürt (S)</b>	0,1-5,5	0,0-0,2	2,0-8,0
<b>Azot(N)</b>	0,1-1,5	1,0-15,0	1,0-15,0
<b>Oksijen(O)</b>	0,1-4,5	-	-

#### Ham petrolün kalitesi

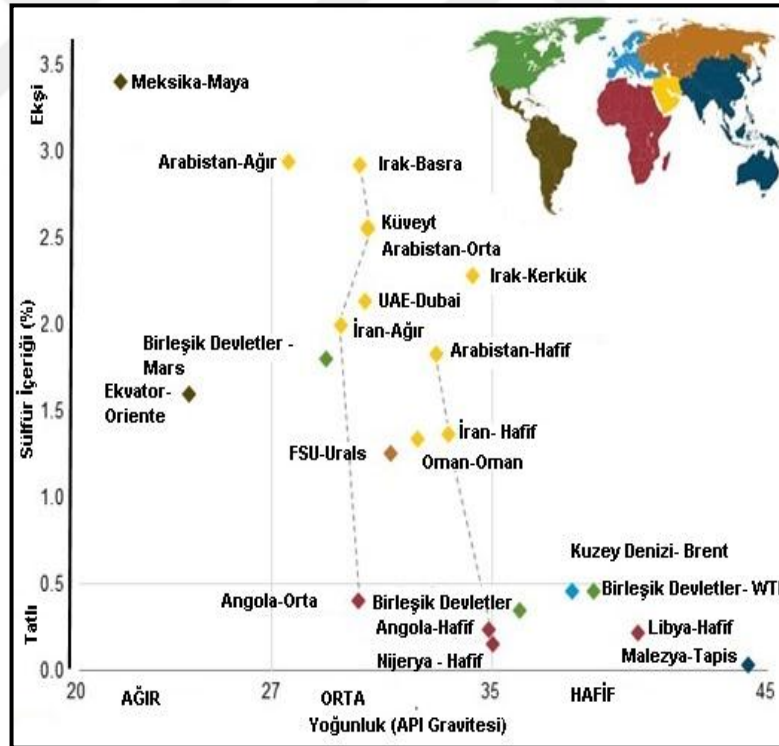
Ham petrolde metal ve sülfür içeriği ne kadar düşük ise o kadar kalitelidir. Düşük kaliteli ham petrolde metal ve sülfür miktarları yüksektir ve akışkan hale gelebilmesi için yüksek sıcaklıklarda ısıtılması gerekmektedir, bu özelliği ile de petrolün ucuz olmasını sağlamaktadır. Şekil 1.8’de ham petrolün kükürt üzerinden ülkelere göre dağılımları gösterilmiştir. Ağır petroler, yani kalitesiz petroler viskozite değerleri yüksektir. Bunlar ağır ham petroler olarak adlandırılır. Çok fazla içeriğinde hidrojen sülfür, sülfür ve diğer bileşikler bulunan petrolere acı 'sour',



içeriği az olanlara ise tatlı ‘sweet’ ham petrol denir. Ham petrol kalitesini kimyasal özellikleri belirleyebilir.

Ham petrol üzerinde API gravite ve kalitesi üzerinde belirli bir yorum yapabilmek için ASTM D 1298 TS 1013 EN ISO 3675 standardına uygun deneysel işlemlerden geçirilir. Ham Petrolün kalitesi aşağıdakilere göre farklılık gösterebilir;

- Ham petrolün kaynama noktası sıcaklığı
- Özgül ağırlığı/API gravitesi
- Kükürt içeriği,
- Oktan sayısı,
- Setan sayısı
- Viskozite,
- Karbon kalıntısı [8].



Şekil 1.8. Ham petrolün kükürt üzerinden ülkere göre dağılımları [8]

## 1.2. Ham Petrolün Sınıflandırılması

Petrolün sınıflandırılması aynı zamanda rafineride en iyi şekilde kullanımını belirtir.

- Hafif ham petroler diğer ham petrolere göre daha yüksek verim sağladığı için hem daha pahalıdır hemde daha fazla kalitelidir.
- Tatlı (sweet) ham petroler ekşi (sour) ham petrolere göre daha caziptir. Çünkü zararlı emisyonlar çevreye çok daha az etki yaratacaktır.

Ham petrol endüstrisinde genel olarak şu şekilde sınıflandırılır:

- a) Kükürt içeriği,
- b) API gravitesi,
- c) Bulunduğu coğrafi yer (tatlı, ekşi petrol)

Ham petrolün kükürt içeriği

Ham petrol kükürt içeriği, kükürt miktarına bağlı olarak tatlı veya ekşi petrol olarak adlandırılır. Düşük kükürt (<%0,5 ağırlık) tatlı, yüksek kükürt (>%1 ağırlık) ekşi petrol olarak adlandırılır. Tatlı petrol, ekşi petrole göre daha pahalıdır. Çünkü çevresel problemi daha azdır ve içerdiği kükürdü temizlemek için daha az rafineri etmek gereklidir [9].

Tatlı Petrol

- Petrolde %5 den daha az kükürt içeriği bulunursa tatlı petrol olarak adlandırılır.
- Tatlı petrol ekşi petrole göre daha kolay rafineri edilme ve daha kolay çıkarılmasına sahiptir. Tatlı petrol içeriğinde kükürt oranının az olmasının avantajları vardır.
- Tatlı ham petrolün bulunduğu önemli yerler, Kuzey Amerika Doğusunda Apalaş Havzası ve Saskatchewan'da Bakken, Kuzey Avrupa, Avustralya ve Uzakdoğu'da bulunur [9].

## Ekşi Petrol

- Ekşi petrol de %0.5 den daha fazla kükürt içerir. Bu yüzden daha fazla petrol içerisinde hidrojen sülfat biçiminde olacaktır. Ekşi ham petrolde ayrıca daha fazla karbondioksit içerir. Bunun yanında sülfür karbon atomlarına bağlıdır.
- Hidrojen sülfür yalnızca düşük konsantrasyonda farkedilen ‘çürümüş yumurta’ kokusu mevcuttur. Orta konsantrasyonlarda hidrojen sülfid solunum ve sinir hasarına neden olabilir [9].

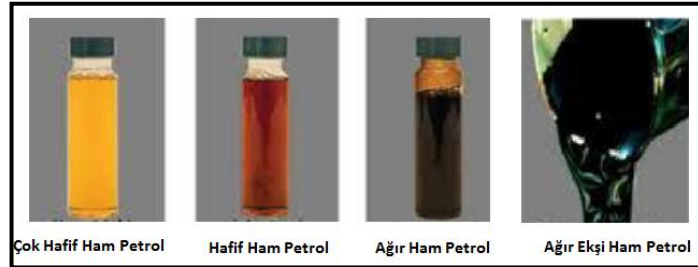
## API(Amerikan Petrol Enstitüsü)

Ham petrolerin yoğunluklarını ölçmek için American Petroleum Institute(API) tarafından geliştirilen özgül ağırlık cinsindedir. API farklılıklarına göre ham petrol kendi içlerinde sınıflandırılır. Sınıflandırılmış bazı ham petrol çeşitleri Şekil 1.9’da ham petrolün fiziksel görüntüleri olarak gösterilmiştir. Tablo 1.3’te ham petrolün API ve ağırlıkça kükürt değerlerine göre sınıflandırılması gösterilmiştir.

- API, maddenin yoğunluğunun suyun yoğunluğuna bölümüne olan özgül ağırlıdır. Dolayısıyla petrolün API gravitesi 10 dan büyükse petrol hafif ve suda yüzer, 10 dan az ise petrol sudan daha ağırdır ve suda batar.
- Ham petrolün API gravite derecesi çoğunlukla 10° ila 70° arasındadır.
- Petrol yoğunluk bakımından kalitesi ölçülür. Petroller hafif petrol, orta petrol, ağır petrol ve çok ağır petrol olmak üzere dört gruba ayrılır.
- Petrol yoğunluğu içerdiği hidrokarbonların uzunluğuna göre belirlenir. Eğer çok miktarda uzun zincirli hidrokarbon bulunuyorsa petrol yoğunlaşacaktır, tam tersi bir durumdaysa yani kısa zincirli hidrokarbonlar bulunuyorsa petrol az yoğun olacaktır.
- Karbon yanında hidrojen miktarı ne kadar yüksek olursa hidrokarbon o kadar hafif olur [9].

Tablo 1.3. Ham petrolün API ve ağırlıkça kükürt değerlerine göre sınıflandırılması [9]

Ham Petrol Sınıflandırılması	Özellik Oranı	
	Gravite(API)	Kükürt(ağır.%)
Ultra Hafif	>50	<0,1
Hafif & Tatlı	35-50	<0,5
Hafif & Orta Ekşi	35-50	0,5-1
Hafif & Ekşi	35-50	>1
Orta&Tatlı	26-35	<0,5
Orta & Orta Ekşi	26-35	0,5-1
Orta & Ekşi	26-35	>1
Ağır & Tatlı	10,-26	<0,5
Ağır & Orta Ekşi	10,-26	0,5-1
Ağır & Ekşi	10,-26	>1



Şekil 1.9. Ham petrolün fiziksel görüntüleri [9]

### 1.3. Dünyada Ham Petrol

Petrol ihraç eden ülkeler örgütü (OPEC)

OPEC(Petrol İhraç Eden Ülkeler Organizasyonu), petrol ihraç eden ve dünya petrol rezervlerinin üçte ikisini oluşturan veya günde 32 milyon varil üreten 13 ülkenin oluşturduğu konfederasyondur.

Günümüzde OPEC’te olan ülkeler; Katar (1961), Suudi Arabistan (1961), Venezüela (1960), Cezayir (1969), Endonezya (1962), Kuveyt (1960), Lübnan (1962), Nijerya

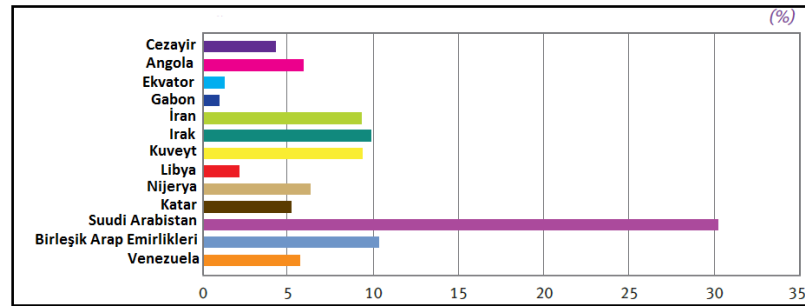
(1971), BAE(Birleşik Arap Emirlikleri) (1967), Irak (1960), İran (1960),Angora(2007) [10,11]. OPEC kurumunun temel amaçları aşağıdaki gibidir.

- Üyedeki devletlerin petrol politikalarının koordinasyonu ve uyumlaştırılmasını sağlamak,
- Dünya petrol piyasasında fiyatların kararlılığını sağlayarak belirlenmesini sağlamak,
- İhracatçı devletlerin çıkarlarını dikkate alarak aşağıdaki özellikleri sağlamak;
  - a) Petrol üreten devletlerin kazançlarını stabilize etmek,
  - b) İthalatçı devletlerin sürekli ve durmaksızın petrol ihtiyacını sağlamak,
  - c) Devletlerarasındaki yatırımlardan adil kazanç elde etmek,
  - d) Çevreyi ve doğayı korumak [10-11].

OPEC'in açılmasındaki en önemli üç temel amaç ise şunlardır;

- Petrol fiyatlarını yükseltmek,
- Petrol ortaklıklarında büyük gelir payları sağlamak,
- Fiyatlar üzerinde dengeyi sağlamak için üretim planlamalar üzerinde çalışarak verimi arttırmak.

OPEC şu anda toplam dünya rezervlerinin %81 'inin oluşturmaktadır. Şekil 1.10'da toplam OPEC petrol ihracatının yüzdeler değeri,(2016) gösterilmiştir [10-11].



Şekil 1.10. Toplam OPEC petrol ihracatının yüzdeler değeri, 2016 [10]

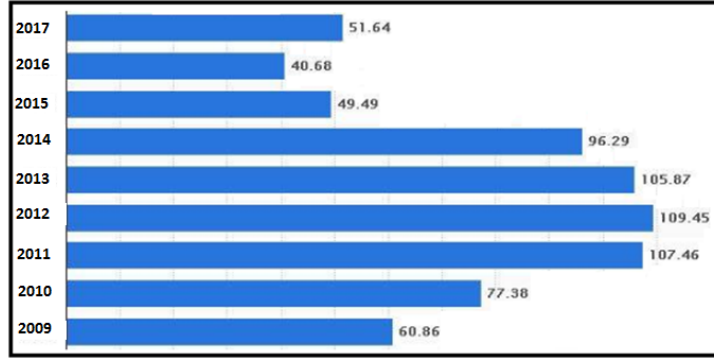
Son zamanlarda OPEC ülkelerinden gelen ham petrol kalitesinde biraz değişiklik gözlenmiştir. Bu ham petrol ortalaması 32,7° API gravite ve %1,77 kükürt içeriğine

sahiptir. Buradaki değişiklikler zamanla API'yı azalmış olup, kükürt içeriği artmıştır. Tablo 1.4'te OPEC üyelerinin petrol ihracat değerleri gösterilmiştir [10-11].

Tablo 1.4. OPEC üyelerinin petrol ihracat değerleri [11]

Ülke Yıllar	2012 (m\$)	2013 (m\$)	2014 (m\$)	2015 (m\$)	2016 (m\$)
<b>Cezayir</b>	48,27	44,46	40,63	21,74	18,64
<b>Angola</b>	69,95	66,65	57,25	31,93	25,94
<b>Ekvator</b>	13,79	14,11	13,28	6,66	5,44
<b>Gabon</b>	8,92	8,04	7,72	4,91	4,20
<b>İran</b>	101,47	61,92	53,65	27,31	41,12
<b>Irak</b>	94,09	89,36	84,30	49,25	43,75
<b>Kuveyt</b>	108,53	107,54	94,32	48,44	41,46
<b>Libya</b>	60,19	44,45	20,36	10,97	9,31
<b>Nijerya</b>	95,62	90,55	78,05	41,82	27,79
<b>Katar</b>	65,07	62,52	56,91	28,51	22,96
<b>Suudi Arabistan</b>	337,48	321,89	284,56	152,91	134,37
<b>Birleşik Arap Emirlikleri</b>	86,02	85,64	88,86	53,84	45,56
<b>Venezuela</b>	93,57	85,60	71,73	35,14	25,14
<b>OPEC</b>	<b>1.182,97</b>	<b>1.082,73</b>	<b>951,62</b>	<b>513,43</b>	<b>445,68</b>

Yine de OPEC'in üretimi arttırarak isteklere yanıt verme özelliği ve kalibiyeti yüzünden kensini sektör bazında büyük oyuncu yapmaktadır. Şekil 1.11'de 2009-2017 yılları arasında ham petrol varil fiyatları(\$) gösterilmiştir.

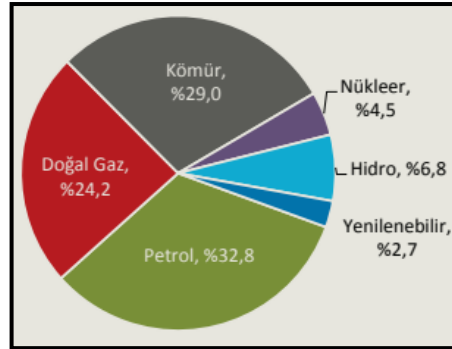


Şekil 1.11. 2009-2017 yılları arasında ham petrol varil fiyatları(\$) [11]

### Dünyada Ham Petrol

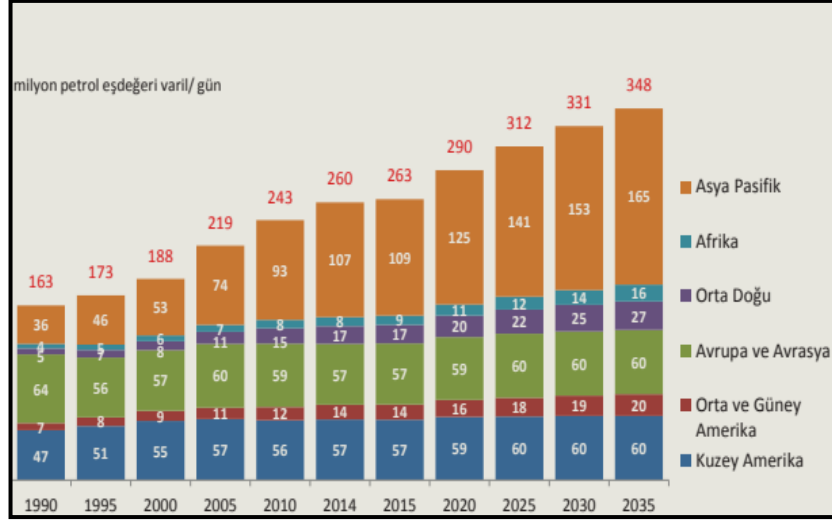
1950-1970 yıllar arasında toplam enerji tüketimi %179 oranında artma göstermiştir. Bu artışla birlikte aynı zamanda nüfus artışıda olduğundan kişi başına düşen enerji tüketimi iki katına çıkmıştır.

Dünyada tüketilen enerji, çok fazla çeşitlilikle enerji kaynaklarından elde ediliyor. Bunlar petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil kaynaklar çeşitli enerji kaynaklarından %87'sini oluşturmaktadır. Şekil 1.12'de dünyada birincil enerji tüketim oranları gösterilmiştir [12].



Şekil 1.12. Dünyada birincil enerji tüketimi [12]

Dünya enerji tüketimi içinde incelendiğinde eski dönemden günümüze kadar en çok artan enerji kaynağı, nükleer enerji kullanımında artma gözlenmiştir. Şekil 1.13'te 1990-2035 yıllar arası bölge bazında dünya enerji talebi gösterilmiştir [12].



Şekil 1.13. 1990-2035 yılları arası bölge bazında dünya enerji talebi [12]

2017 yılında toplam enerji talebinin %42'si elektrik üretimi için kullanılırken, 2035 yılında ise %45,5'e çıkması beklenmektedir. Elektrik üretiminde petrolün payının ise giderek azalması beklenmektedir.

Petrol daha çok taşıma sektöründe yani uçak, otomotiv sektörlerinde talep edilmektedir. 2017 yılında enerji türlerinin arasında petrol %94 daha fazla orana sahipken 2035 yılına kadar bu oranın %89'a kadar düşmesi bekleniyor. Bu durum üzerinde doğal gazın taşımacılık sektöründe kullanımı artacağı gözlenmektedir [12].

Dünyada petrol rezervi

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte günümüzde petrol yatakların ölçütleri ve miktarı modern ölçme aletleriyle yapılmaktadır. Şu anda günümüzde petrol rezervlerinin toplamının 400-500 gigaton (1Gt=1 milyar ton) olduğu tahmin ediliyor.

Dünyanın en büyük petrol rezervi Suudi Arabistan'ın Ghawar sahasıdır. Bu sahanın boyu 240 km genişliği ise 16 km'dir. İran körfezide Suudi Arabistan'ın Ghawar sahalarına birleşik gibidir. Bunu takip eden ülkeler ise, İran, Irak ve Kuveyt 'tir [13-15].



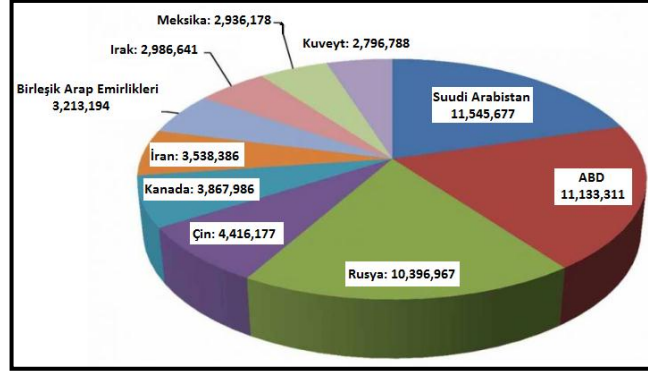
Tablo 1.5. Ülkelerin varil cinsinden petrol rezervleri [13]

Ülke	Milyar Varil	Ülke	Milyar Varil
Venezuela	300	ABD	36,5
Suudi Arabistan	269	Kazakistan	30
Kanada	171	Katar	25,2
İran	157,8	Çin	25
Irak	143	Brazilya	16
Kuveyt	104	Cezayir	12,2
B.Arap Emirlikleri	98	Meksika	9,7
Rusya	80	Ekvador	8,8
Libya	48,4	Angola	8,4
Nijerya	37,1	Azerbeycan	7

Yukarıdaki Tablo 1.5’te dünyadaki en büyük 20 ülkenin petrol rezevi miktarları varil cinsinden gösterilmektedir.

#### Dünyada petrol üretimi

Dünyada en çok petrol üreten ülkeler hemen hemen Suudi Arabistan, ABD ve Rusya’dır. Bu ülkelere rakamsal yakınlıkta olan diğer ülkeler ise Çin, Kanada, İran, Birleşik Arap Emirlikleri, Irak, Meksika ve Kuveyt olarak görülmektedir. Şekil 1.14’de ülkelerin varil cinsinden 2017 petrol üretimi gösterilmiştir [13-15].

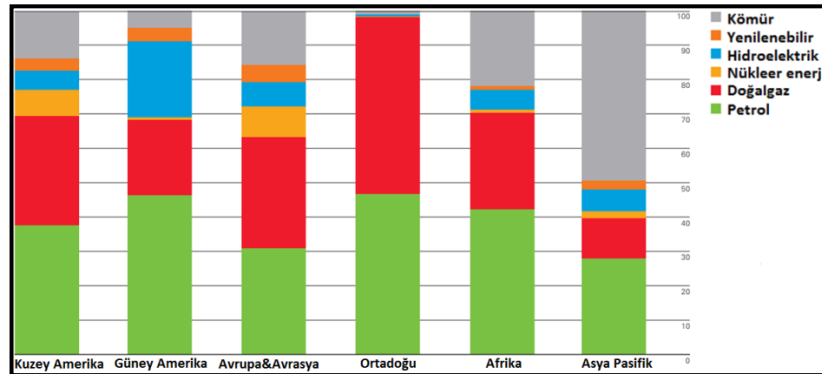


Şekil 1.14. Ülkelerin varil cinsinden 2017 petrol üretimi [14]

Petrolün vizkozitesi arttıkça üretim maliyetide artmaktadır. Fiyatların artmasını sağlayan diğer etkenlerden biride petrolü tutan rezervuarın derinliği fiyatları arttıran diğer önemli etkindir. Diğer etkenler ise petrol üretim yapılan bölgelerin hava koşulları, üretim için gereken teknolojik yatırım gibi etkenler üretim maliyetini etkilemektedir. Sonuca varılırsa eğer, üretimin olduğu bölgenin jeolojik yapısı, teknik yatırımı, hava durumu gibi durumlar, petrol kalitesi üretim maliyetlerini doğrudan etkileyen faktörlerdendir.

#### Dünyada petrol tüketimi

Dünya enerji istatistik raporlarına göre küresel enerji kaynakları tüketimi önceki yıllara göre %1 artışla 13276 milyon ton petrole eşdeğere (Mtpе) ulaşmıştır. Çin 2016’da %1,3 artış göstererek 16 yıldır dünyanın en büyük enerji büyümesine sahip ülke oldu. Şuan Çin dünya enerjisinin %23’ünü tüketerek birinci sırada yer almaktadır. İkinci sırada ABD gözlenmektedir. Şekil 1.15 ‘de yakıtlarda yüzdeler olarak bölgesel tüketimi gösterilmiştir [15].

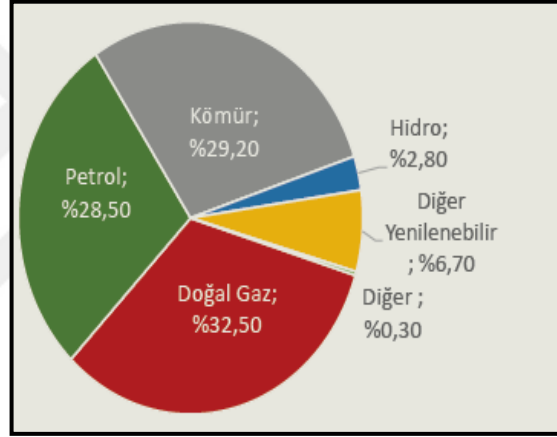


Şekil 1.15. Yakıtlarda yüzdeler olarak bölgesel tüketim [15]

Uluslararası Enerji Ajans raporlarına göre, küresel petrol talepleri, 2016-2022 dönem aralığında günlük 7,3 milyon varil artarak 103,8 milyon varile ulaşacağını öngörmüşlerdir [15].

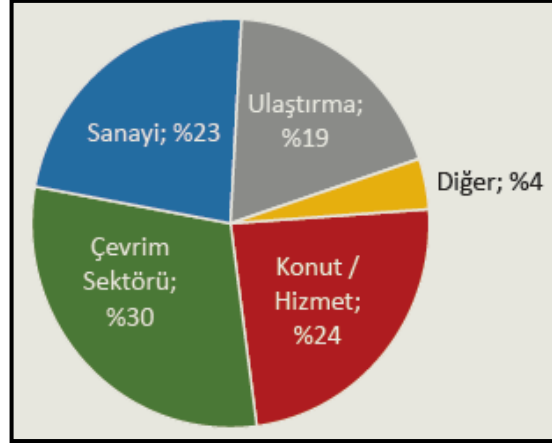
#### 1.4. Türkiye’de Ham Petrol

Türkiye enerji yönünden gelişen ekonomisi ve enerji ihtiyaç tüketicileri arasında yer almaktadır. Günümüze baktığımızda Türkiye’nin, 123,9 milyon ton petrol eşdeğeri(tpe) (867,3 milyon varil)le birincil enerji talep sıralamasında yer almaktadır. Şekil 1.16’da Türkiye’nin birincil enerji kaynakları gösterilmiştir. Doğalgaz %32,5, kömür %29,2, petrol %28,5 Türkiye de kullanılan birincil enerji kaynakları olarak sıralanabilir [16].



Şekil 1.16. Türkiye’de kullanılan birincil enerji kaynakları

Türkiyenin birincil enerji kaynaklarını kullandıkları sektörlere göre incelersek; tüketiminin %30’u elektrik üretiminde, %24’ü konut ve hizmet sektörlerinde, %23’ü sanayi sektöründe kullanılırken %19’u da ulaştırma sektöründe kullanılmaktadır. Şekil 1.17’de Türkiye’nin enerji tüketiminin sektörel dağılımı gösterilmiştir [16].



Şekil 1.17. Türkiye'nin enerji tüketiminin sektörel dağılımı

Türkiye de yerli petrol üretiminin toplam talebi (ham petrol+ rafine petrol ürünleri) oranları 2015 yılında yüzde 5,3 iken bu oran 2017'nin 10 aylık döneminde %4,8'e kadar geriledi. Şekil 1.18'de 2015 ve 2017 yılına ait Türkiye 'de petrol üretim talep değerleri gösterilmiştir. Bu oranlar 2017 yılında ise 1 milyon 37 bin varil/gün'e çıkmıştır [16].



Şekil 1.18. 2015 ve 2017 yılına ait Türkiye 'de petrol üretim talep değerleri [12]

### Türkiye'nin petrol rezervi

Türkiye'nin sahip olduğu en eski boru hattı Irak-Türkiye Ham Petrol Boru Hattı'dır. Bu boru hattı aynı zamanda yıllık 70,9 milyon varil gibi özelliğe sahip olan Kuzey Irak'ta yer alan Kerkük petrolerini batıya ulaştıran boru hattıdır. Bir diğer boru hattı 2006 da faaliyete geçen Bakü-Tiflis-Ceylan (BTC) Ham Petrol Boru Hattıdır. Bu

boru hattının kapasitesi yıllık 50 milyon ton varildir. Şekil 1.19’da Türkiye’deki ham petrol boru hatları gösterilmiştir [12].

	Kapasite		Uzunluk(km) / Çap(inç)			Pompa İst.	Tank Sayısı	
	milyon ton/yıl	milyon varil/yıl	Uzunluk		Çap			
<b>Irak - Türkiye HPBH</b>	70,9	553	Türkiye			6	12	
			Toplam					
			I. Hat	641	986			40
			II. Hat	656	890			46
			Toplam	1.297	1.876			
<b>Ceyhan - Kırıkkale HPBH</b>	7,2	51	448		24	2	3	
<b>Batman - Dört Yol HPBH</b>	4,5	31,5	511		18	3	22	
<b>BTC HPBH*</b>	50	365	Türkiye	Toplam	34 - 42	4	7	
			1.076	1.776	- 46			

Şekil 1.19. Türkiye’deki ham petrol boru hatları [12]

Günümüze kadar toplam 150 milyon ton ham petrol üretimi gerçekleştiği araştırmacılar tarafından gözlenmiştir.

2017 yılında ilk 6 aylık dönemde petrol rezervi 332,8 milyon varil (48 milyon ton) olup yeni keşifler yapılmadığı takdirde türkiyede petrol rezervi 18 yıllık bir ömre sahip olduğu bilinmektedir. Yıl içerisinde 18 arama, 7 adet tespit ve 17 adet üretim kuyusu olmak üzere toplam 42 adet kuyu açılmış olup 73867 metre sondaj yapılmıştır. Bu günümüze kadar toplam 4776 adet kuyu açılmış olup 79 doğalgaz sahası ve 144 ham petrol sahası olmak üzere toplam 223 saha keşfedilmiştir [17].

Türkiye’de petrol üretimi

1954 yılı petrol yasası sonrasında Türkiye Petrolleri’nin özellikle Shell ve Mobil gibi uluslar arası şirketlerin arama ve sondaj çalışmaları başlamıştır. 1991 yılında ilk yerli petrol üretim rekor düzeyde yılda 4,5 milyon tona ulaşmıştır. Bu değer günümüze kadar artmalar ve azalmalar göstermiştir [18].

Tablo 1.6. Türkiyede üretilen ve üretilecek şirket isimleri rafinaş kapasite, satış miktarları

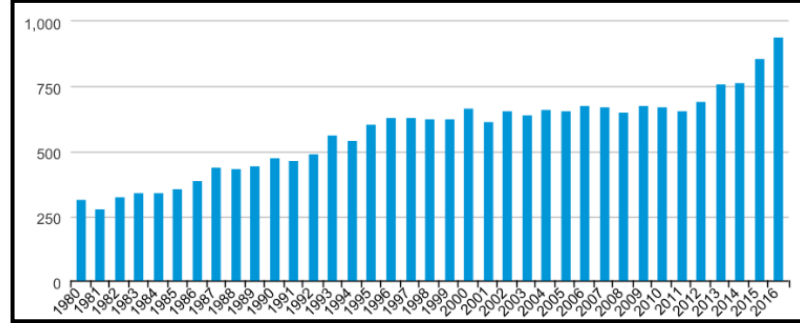
<b>Rafineri</b>	<b>Kapasite Kullanım Oranı (%)</b>	<b>Rafinaş Kapasitesi (Milyon ton)</b>	<b>Rafinaş Satın Miktarı (Milyon ton)</b>
İZMİT	110,3	11	13,6
İZMİR	102,8	11	10,4
KIRIKKALE	87,1	5	4
BATMAN	91,4	1,1	745
STAR(ALIAĞA)	2018-2019	10	4
<b>TOPLAM</b>		<b>39,1</b>	<b>777</b>

Yukarıda Tablo 1.6’da görüldüğü gibi Türkiye’de olan petrol üretilen şirketlerin rafinaş kapasitesi ve satış miktarlarına göre kapasite kullanım verimlilikleri gösterilmiştir. Bu oranlar ve miktarlar günden güne teknolojisinin ilerlemesi ve yatırım maliyeti artışıyla birlikte artma göstermektedir.

Türkiye’de petrol tüketimi

Türkiye’de ki petrol tüketimleri genelde ulaşım, sanayi, tarı, ısınma gibi alanlarda kullanılır. Bu alanları biraz inceleyecek olursa; benzin ve motorin gibi yakıtlar genelde ulaşımında kullanılır. Nafta gübre alanında, LPG endüstride, gazyağı ısınma amacıyla, fuel oil büyük ölçüde elektrik üretiminde ve ısınma ulaşım gibide kullanımları mevcuttur.

Türkiye’nin petrol tüketim hacmi 1993-2012 yılları arasında 750 bin varil tüketimi varken 2012-2016 yılları arasında günde 1 milyon varile ulaşmıştır. Şekil 1.20’de Türkiye’deki toplam petrol tüketimi gösterilmiştir [12,18].



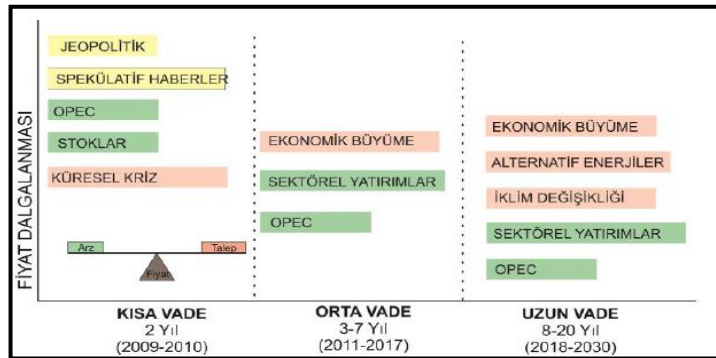
Şekil 1.20. Türkiye'deki toplam petrol tüketimi

Türkiye'deki petrol üretim ve tüketim oranları incelendiğinde, 2017 de üretimimiz tüketimimizin %10 'unu karşılayamamaktadır. Bu sonuç petrolde dışa bağılılığımızı göstermektedir. Bu oranı en aza indirmek için petrol konusunda aramacılığın artırılması gerekmektedir [12,18].

### 1.5. Ham Petrol Ve Ekonomi

Dünya'da makineleşme çoğaldıkça ve uluslar arası ticaret artışıyla birlikte enerjiye daha çok ihtiyaç duyuldu. Dünya'daki enerji kaynaklarının sınırlı rezervler ve eşit olmayan dağılımlar yüzünden petrol konusuna yoğunlaştırılıyor. Petrol fiyatları kendi içindeki sebeplerden dolayı değişkenlikler üretim maliyetlerini de etkilemektedir [19].

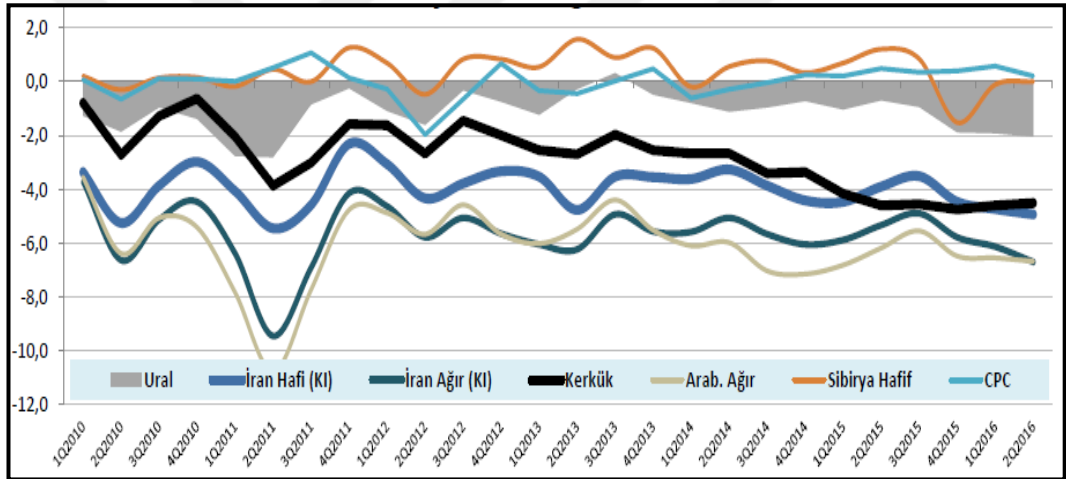
Ekonomik faaliyetler genel olarak enerjiye bağlıdır. Ham petrolün jeopolitik durumu ve devletin küresel kriz durumuda etkilemektedir. Orta vade de ise, petrolün ekonomik büyüme ve sektörel yatırımlar gibi durumlardan etkilenmesidir. Şekil 1.21'de petrol fiyatlarını kısa, orta ve uzun vadede etkileyen parametreler gösterilmiştir [19].



Şekil 1.21. Petrol fiyatlarını kısa, orta ve uzun vadede etkileyen parametreler [19]

Petrol fiyatları ile ekonomik faaliyetler arasında farklı işleyiş kanalları bulunmaktadır. İlki petrol fiyatlarındaki artma ile toplam talebi azaltarak, bireylerin gelirleri üzerinde olumsuz etki olarak yansıyacaktır. İkincisi ise, maliyet kanalıdır. Petrol üzerindeki artış üretim maliyetini arttırdığı için gerçekleşen üretimin düşmesine sebebiyet olacaktır. Üçüncü kanal ise, petrol fiyatlarındaki değişim tüketim ve yatırım üzerindeki etkileri göstermektedir [19].

Dünya petrol fiyatının oluşmasının talep yönünden etki eden faktörler; ekonomik gelişmeler, bölgesel askeri-siyasi karışıklıklar, enerji arz güvenliğindeki beklentileri ve ulaştırma sektörlerinin kaliteli ürün gereksinimlerinin artmasıdır [19]. Aşağıdaki Şekil 1.22’de bazı ham petrol türlerinin belirlenmiş yıllar arasındaki fiyat fark eğilimlerini gözlemlenmiştir.



Şekil 1.22. Bazı ham petrol türlerinin fiyat fark eğilimleri

Pek çok farklı ham petrol olduğu için hem satıcılar hem de alıcılar için farklı petrol fiyatlandırılması olmaktadır. Brent petrol fiyatı; İngiltere ve Norveç arasında yer alan Kuzey Deniz’inde üretilen az sülfürlü ve yüksek kaliteli ham petrolün fiyatıdır. Petrolde varil olarak her 10 dolarlık artış veya düşüş ekonomimize 4-4,5 milyar dolarlık avantaj yada dezavantaj sağlayabilmektedir.

## 1.6. Rafineri Ürünleri

Rafineri ürünleri; yakıt olan ürünler ve yakıt olmayan ürünler olmak üzere iki ayrı kategoride sınıflandırılabilir. Eski dönemlerden bu günlere kadar farklı iyileştirme prosesleri meydana gelmiştir. Bunlara birkaç örnek verilecek olursa, benzin



üzerindeki kalitesi düzeltilerek, verimi arttırıldı ya da katalizör gibi yan yardımcı ürünlerin üzerinde araştırılma yapılarak molekül yapıların üzerinden kükürt arındırılma sağlandı [20].

### **1.6.1. Yakıt olan ürünler**

#### **Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)**

Petrol gazı ve rafineri gazı gibi terimlerin genelleştirilmiş ismi olarak sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) olarak isimlendirilebilir. Tablo 3.1’de daha ayrıntılı bir şekilde gözlemlenebilmektedir [2].

Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), gaz halinde bulunan propan ve bütan içeren bir karışımdır ve yakıt amaçlı üretilmektedir. Rengi açıktır. LPG nakliye ve depolama için basınç altında çok çabuk sıvılaşabilirler.

#### **Doğalgaz**

Doğalgaz, petrol rezervuarlarında serbest gaz, ve ya petrol ile çözültide bulunabilen ve sadece gaz halinde bileşenlerinden oluşmaktadır. Başta metan etan olmak üzere heksan, heptan gibi hidrokarbonlardan oluşan kuru gazdır [20].

#### **Rafineri Gazı**

Rafineri gazı, petrol damıtılması esnasında elde edilen yoğunlaşmayan gaz olarak adlandırılır. Genel içeriği, hidrojen, metan, etan, propan, bütan ve olefinler ve petrokimyasal içerikten kaynaklanan atık gazlarda içermektedir. Önemli bir nokta olarak çok fazla hacimce %10 civarlarında propilen ve bütilen varlığı, buhar reformasyonundan önce hidrosesülfürizasyon üzerinde olumsuz etkiye sahiptir.

Aşağıdaki Tablo 1.7’de rafineride üretilen tüm ürünlerin alt, üst karbon sınırları ve alt üst kaynama noktaları verilmiştir [20].

Tablo 1.7. Ürün çeşitleri ve distilasyon aralığı genel özeti [2]

Ürünler	Alt Karbon Sınırı	Üst Karbon Sınırı	Alt Kaynama Noktası °C	Üst Kaynama Noktası °C
Rafineri Gazı	C1	C4	-161	-1
Sıvılaştırılmış Petrol Gazı	C3	C4	-42	-1
Nafta	C5	C17	36	302
Kerosin/Gaz Yağı	C4	C12	-1	216
Benzin	C8	C18	126	258
Jet Yakıtı	C8	C16	126	287
Fuel Oil	C12	>C20	216	421
Motor Yağı	>C20	-	>343	-
Vax	C17	>C20	302	>343
Asfalt	>C20	-	>343	-
Kok	>C50 *	-	>1000*	-

#### Nafta

Nafta ham petrolün rafineride işlenmesi sonucunda oluşan ortalama olarak (30-170 °C) renksiz, uçucu ve yanıcı sıvı hidrokarbon karışımlarına verilen addır. Kimyasal olarak genelde parafinik, naftenik ve aromatik hidrokarbonlardan yani pentan, hekzan, sikloheksan, benzen ve tolüen gibi saf hidrokarbonlardan oluşmaktadır [2].

#### Benzin

Bezin uçucu, yanıcı sıvı hidrokarbonların karışımıdır. Benzinin verimin artırılması için içeriğindeki kimyasalların yüksek molekül ağırlıklı bileşenleri kraking prosesi süreciyle daha düşük molekül ağırlıklı ürünlere böler. İç yanmalı motorlarda kullanılan benzin türüne motor benzini denir. Benzinin en önemli özelliklerinden bir kaç, oktan sayısı (vuruntu), uçuculuk ve buhar basıncıdır. Günümüzde oktan sayısı

yükseltici kurşun bileşikleri içeren 80100 LL ile kurşunsuz 82 oktanlı uçak benzinlerdir [2].

### Jet Yakıtı

Jet yakıtlar türbinli uçak motorlarında kullanılan gazyağı veya 'wide-cut' fraksiyonlarının gerekliliklerini karşılayacak şekilde üretilmektedir. Wide-cut tipi jet yakıtlar genelde distilasyon aralığında 100-250 °C hafif hidrokarbonların karışımında meydana gelmektedir. Gazyağı tipi jet yakıtlar ise distilasyon aralığı genelde orta distilat (150-300°C) sıcaklığa sahiptir [2].

### Gazyağı

Parafin veya parafin yağı olarak da adlandırılan gazyağı uçuculuğu (150-300°C), benzin ve dizel yakıtı arasındadır. Gazyağı 25°C (77°C) civarlarında parlama derecesine sahiptir. Genelde jet yakıt üretiminde kullanıldığı gibi, ısıtma alanlarında çok fazla kullanılmaktadır [2].

### Dizel Yakıtlar

Dizel yakıtlar; dizel motorlu araçlarında yakıt olarak ve ısıtma yağı olarak kullanılmaktadır. Dizel yakıtlarının kaynama noktası aralığı 180-380°C sıcaklığında olup, karbon atom değeri C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> aralığında fakat genelde 12 veya daha fazla olabiliyor.

Dizel yakıtlarda setan sayısı önemlidir. Dizel yakıtlarında yakıt performansını arttırmak için içeriğine katkı maddesi koyulabilir. Bu katkı maddeler ateşleme kalitesini arttırabilir. Dizel yakıtlarda bir önemli sorun ise içeriğinde bulunan hidrojen sülfür olarak istenmeyen katkı maddeleridir. Aksi halde atmosferdeki kirlilik miktarında artma, arabada bulunan filtrelerinde tıkanmalar gibi bazı istenmeyen durumlar gözlenebilir [20].

### Distilat Fuel Oiller

Distilat yakıtlar, buharlaştırılmış ve yoğunlaştırılmış petrol fraksiyonlarıdır. Fuel oil'ler sadece doğrudan ham petrolden değil termal veya katalitik kraking gibi rafineri işlemler sonrasında da üretilir. Distilat fuel oillere ağır gaz oil de denir. Ağır gaz oiller 20-70 karbon atomlu olup alkanlar, sikloalkanlar ve aromatik

hidrokarbonlar içerir. Oluştuğu sıcaklığa bağlı olarak kalitesi değişkenlik göstermektedir [2].

#### Ağır Fuel Oiller

Ağır fuel oiller genelde distilasyon kalıntıları olarak isimlendirilir. Distilasyon kulesinin en altında kalan ürünüdür. İçeriğinde vanadyum, sodyum ve kükürt içeriği gibi özellikler önemli olabilir. Bunların yoğunlukları 900 kg/l'den fazla olup, alevlenme noktalarında 50°C'den fazladır [2].

### 1.6.2. Yakıt olmayan ürünler

#### Yağlama Yağları

Yağlama yağları baz yağlar distilat veya kalıntılardan üretilen hidrokarbon karışımıyla oluşan değişik viskozite aralığına sahip, 20-50 karbon atomlu alkanlar, sikloalkanlar ve aromatik hidrokarbonlar içerecek kaynama noktası 300°C'den fazla olan üründür. Mineral yağlar ham petrolün işlenmesi ve arıtılması sonucunda elde edilen ürünlerinden biridir. Yağlama yağların baz yağların özel proseslerle elde edilebilir.

#### Petrol Koku

Petrol koku genelde katran ve ziftin kreaking ve karbonlaştırılması sonucu oluşmaktadır. Kok siyah ve katı kalıntılı haldedir. %90-95 karbon halindedir ve kül miktarı çok düşüktür.

#### Bitüm (Asfalt, Yol Yağı)

Bitüm ham petrolün rafinasyonunda vakum distilasyon kalıntısı olarak elde edilir. Asfalt olarak da adlandırılabilir. Asfaltlar, petrolün oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Asfaltlar; yolların, hava alanlarının kaplanmasında, çatı izolasyonunda ve su geçirmezlik gerektiren yerlerde kullanılır.

#### Vakslar

Vakslar veya parafin vakslar genellikle oda sıcaklığında katı olan fakat biraz daha yüksek sıcaklıklar da serbest akan sıvı hale gelen organik maddelerdir. Renksizdir, kokusuzdur ve karbon sayıları 12'den fazladır [2,20].

### **1.6.3. Petrokimyasal hammaddeler**

Ham petrolün içeriğinde bulunan bazı kimyasallarda rafineri sonucunda etan, etilen, metan, propan, tolüen, ksilen gibi petrokimyasallar olarak ayrışabilir. Bu tür petrokimyasallardan sentetik lastikler, sentetik fiberler (yapay fiberler) üretiminde kullanılabilir. Genellikle 30-220°C sıcaklık aralığında elde edilebilir.



## 2. RAFİNERİ PROSESLERİ

Petrol rafinasyonu saf olmayan ve çok karmaşık hidrokarbonlarla kompleks bir yapısı olan petrolün, yabancı istenmeyen maddelerden temizleme işlemi gerçekleştirilerek istenilen az karmaşık hidrokarbon karışımlarına dönüştürülerek ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Petrol rafinasyonu sonucunda çıkan ürünlerin özellikleri kullanılan petrol özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. İlerleyen teknoloji ile birlikte bugünlerde ise elde edilen ürünler kalite ve çevreci olarak kullanılmaktadır [21]. Bu bölümde rafineri prosesleri alt başlıklar halinde incelenmiştir.

### 2.1. Ham Petrol Preflaşsız Distilasyon Prosesi

Kuyudan çıkarılan petrol öncelikle tankta içeriğinde bulunan taş toprak gibi istenmeyen yabancı maddelerden uzaklaştırılır. Pompa ile alınan ham petrol belirli bir sıcaklığa ulaştıktan sonra içeriğinde bulunan metal ve tuzlardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Ham petrol başlangıçta desaltera gerekli olan sıcaklığa ulaşması için atmosferik kolonun tepe ürünü olan nafta buharı ve ağır dizel (HAD) ile 1. Grup ısı değiştiricilerden geçirilerek (ID-1) ham petrolün sıcaklığı arttırılmış olur. Böylece çıkan ürünlerin soğutulması sağlanırken bir yandan ham petrolün sıcaklığının yükselmesine yardımcı olur. Böylece enerjiden tasarruf sağlanır. Bir ham petrol rafinerisinde kullanılan preflaşsız distilasyon ünitesinin akış şeması Şekil 2.1'de gösterilmiş ve prosesin detayları aşağıda anlatılmıştır.

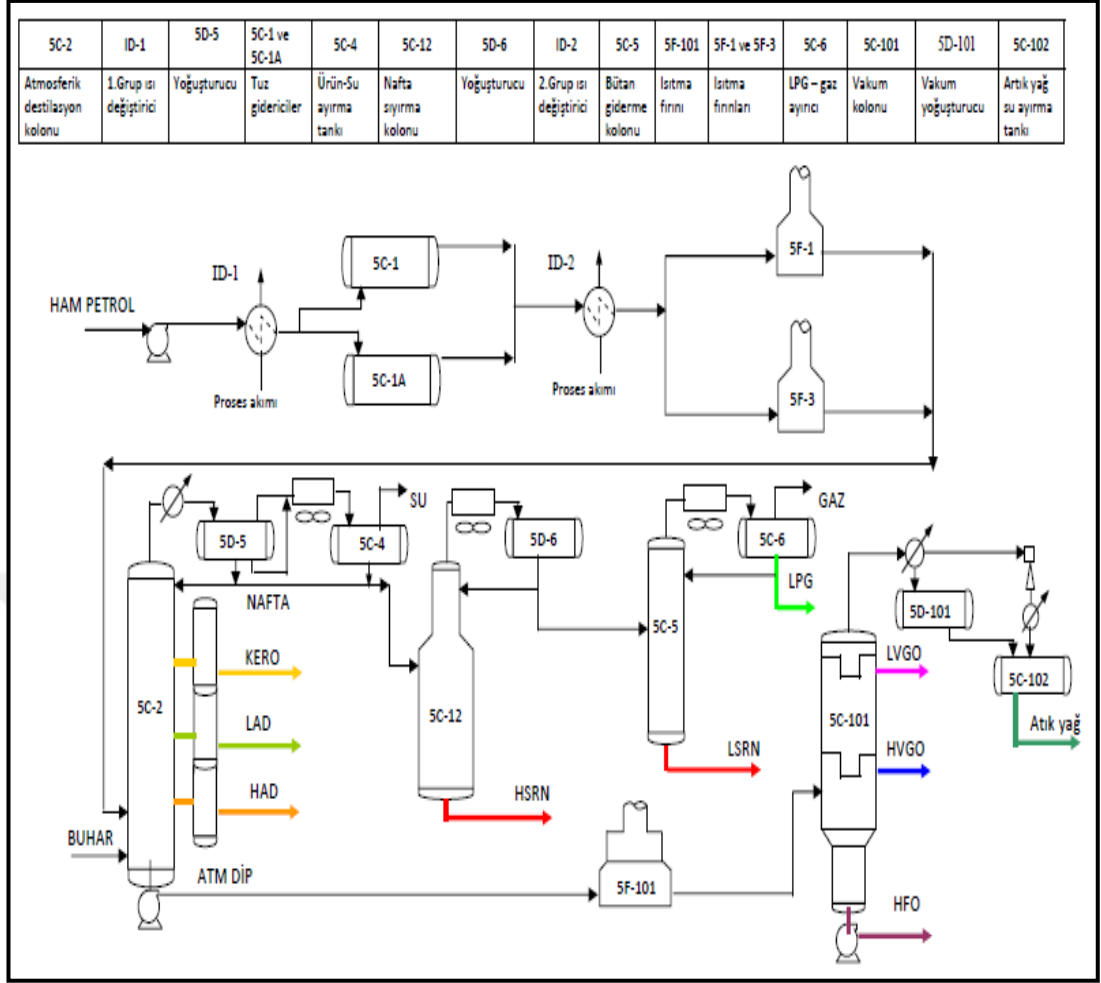
İlk grup ısıtıcılarından çıkan ham petrol desaltera girer. Ham petrolün tuz içeriği eğer ağırlıkça %0,2 den yüksek ise ekipmanlarda yüzeylerde tuz birikmesiyle oluşan korozyona ve kirlenmelere sebep olabilir. Ayrıca içeriğinde bulunan metallerde katalitik proseslerdeki katalizörlerin aktifliğini bozacağından uzaklaştırılması gerekmektedir. Desalterdan çıkan ham petrol 2. Grup ısıtıcılarına(ID-2) geçirilerek ısıtılır. Son olarak ham petrol fırınına gönderilerek 330-350°C'ye kadar ısıtılarak atmosferik destilasyon kolonuna gönderilir.

Atmosferik kolunu tepsili kademelerden oluşmaktadır, dip basıncı 3,1, tepe basıncı 2,5 atm civarındadır. Atmosferik distilasyon kolon besleme sıcaklığı 330°C, tepe sıcaklığı 170-180°C, dip sıcaklığı 315-320°C sıcaklığındadır. Bu atmosferik distilasyon kolonuna 360°C sıcaklıkta ve 4,4 atm basınçta su buharı (steam) gönderilir.

Atmosferik kolonda aşağı doğru inildikçe sıcaklık artar böylelikle ürünlerin molekül ağırlığı da artmış olur. Ürünler kolonların sıcaklık farklılıklarından yararlanarak ürün sıyırma kolonlarından su buharı ile sıyırılır. Sıyırma işlemi sırasında üründe kendisinden daha düşük molekül ağırlığına sahip olan hidrokarbonlar ayrılarak kolona tekrar geri beslenir.

Kolon da oluşan ürünler nafta, kerosen(KERO), hafif dizel(LAD), ve ağır dizel(HAD) olarak ayrışır. Kolonun tepe ürününden hafif nafta(LSRN), ağır nafta(HSRN) ve LPG olarak ürünler ayrılır. Bu ayrılan tepe ürününün bir kısmı 1. Grup ısı değiştiricisine gider, bir kısmı kolona geri gönderilirken diğer bir kısmı ise nafta sıyırma kolonuna(5C-12) gönderilir. Nafta sıyırmadan çıkan ürün ağır nafta (HSRN) ön ısıtma işleminde soğutulur. Hafif nafta(LSRN) ve LPG de bütan giderme kolonunda(5C-5) kolonunda ayrılarak tanklarına gönderilir.

Ham petrolden dip ürün olarak ayrılan (ATM DİP) ürün ısıtma fırınına (5F-101) ve oradan vakum distilasyon kolonuna gönderilir. Vakum kolonunda hafif vakum gazyağı (LVGO) ve ağır vakum gazyağı (HVGO) olarak iki ürün ayrışmaktadır. Vakum kolon dip ürünü ise asfalt ve ağır yakıt yağı (HFO) alınarak işlemlerden geçirilir.



Şekil 2.1. Ham petrol preflashsız distilasyon akım şeması

## 2.2. Ham Petrol Preflashlı Distilasyon Prosesi

Ham petrol rafinerilerinde distilasyon kolonundan önce preflash sistemli veya preflash sistemi olmayan şekilde tasarlanabilir.

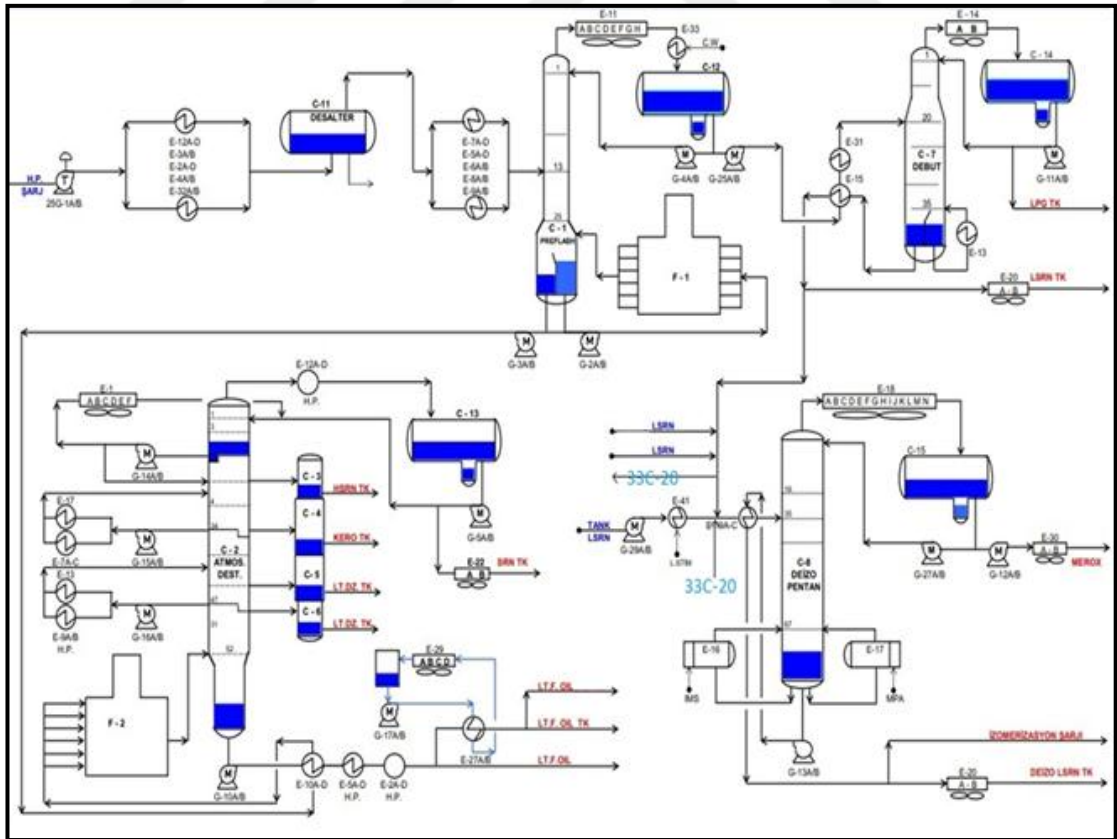
Preflash kolonları ham petrol distilasyon ünitesine eklenerek ham petroldeki hafif bileşenlerin fırına girmeden önce buharlaştırılır. Elde edilen buhar akımı doğrudan distilasyon kolonuna yönlendirilir. Geri kalan ağır kısım ise fırın içinde ısıtıldıktan sonra distilasyon kolonuna verilir. Bunun avantajı ise fırın yükünü azaltarak yakıttan tasarruf sağlamaktır.

Preflash kolonu arasında kurulum maliyeti olarak az bir fark vardır. Ancak preflash sisteminin maliyeti, sisteme yoğunlaşma sistemi(kondanser), tepe dramı ve pompalar dahil olmak üzere çevresel ekipmanlar eklendiğinde artmaktadır.



Preflash kolonları desalter ile fırın arasındaki petrol ve suyun bir kısmını buharlaştırır. Buharlaşan hidrokarbon miktarı dram veya kolonun sıcaklık ve basıncına bağlı olarak değişir. Çalışma basıncı kolonun akış yönünde azaltıldığında iki fazlı besleme oluşturulur [21,22].

Ham petrol pompa yardımıyla tanktan çekildikten sonra ısıtıcılara gönderilir. Desalterda petrol su ve istenmeyen metallere arındırıldıktan sonra tekrar ısı değiştiricisi gönderilerek yaklaşık 300°C sıcaklığa getirilip preflaş kolonuna gönderilir. Preflaş kolonunda nafta ve LPG sıyrılıp debutanizere gönderilir. Debutanizerda nafta ve LPG ürünü ayırır. Preflaş sisteminin alt kolonundan çıkan ağır ürünler fırına gönderilerek yaklaşık olarak 330-340°C sıcaklığa çıkarılarak distilasyon kolonuna gönderilir. Kolon atmosferik distilasyon kolon olduğundan yaklaşık 1-1,2 atm basınçta çalıştırılmaktadır. Distilasyon kolondan üst ürün olarak ağır nafta alınırken, stripper kolon yardımcılarıyla kerosin hafif ve ağır dizel olarak ürünler ayrılmaktadır. Şekil 2.2’de preflaşlı distilasyon ünitesinin akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Ham petrol preflaşlı distilasyon prosesi [28]

Preflash kolonu yan ürün veya alt ürün akışlarından tepe ürünü ayırmak için distilasyon kolonundaki gibi tepsi ve kondanserden kolona geri akış sistemini kullanır [28].

### **2.3. Dizel-Kerosin Desülfürizasyon Prosesi**

Desülfürizasyon ünitesi, kükürt içeriği, setan sayısı, aromatik içeriği düşük sıcaklıklardaki akma özelliği gibi önemli özelliklerin iyileştirilmesinde yardımcı olmaktadır. Ayrıca verilen ürünün kalitesini istenilen dönüşümleri sağlayarak katalist yatak sıcaklığını, proses içeriğinde harcanacak hidrojen miktarını ve bazı ürünlerin kalitesini etkileyecektir.

Desülfürizasyon ünitesinin amacı; kerosen ve dizel içeriğinde bulunan oksijen, kükürt, azot gibi maddeleri yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojen zengin gaz ortamında, katalizör varlığında sabit yataklı bir reaktörde gaz fazına geçebilecek şekilde getirerek temizlenmesini sağlamaktır. Kükürt içeriği 10 ppm olan dizel üretmektir. Parafin giderme (Dewaxing) katalisti yerine HC-120 Hydrocracker katalisti kullanılmaktadır. Ayrıca bu katalizör yüksek H<sub>2</sub>S içinde uygun niteliğe sahiptir.

#### **2.3.1. Genel reaksiyonlar ve proses kimyası**

Kükürt giderme

Ünite içeriğinde bulunan kükürt çok farklı formlarda bulunabilir. Hafif bileşikler olan merkaptan, sülfid, disülfid, sikliksülfid kolayca H<sub>2</sub>S'e dönüştürülür. Azot gidermeyi kükürt gidermeye göre karşılaştırma yapacak olursak, azot giderme kükürt gidermeye göre daha zordur. Kükürt giderme reaksiyonlarını aşağıdaki Şekil 2.3' te gösterilmiştir.

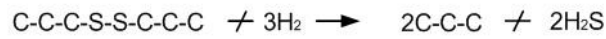
a)



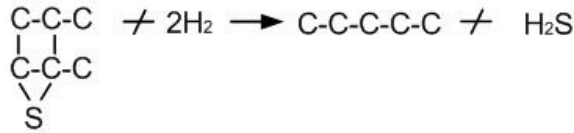
b)



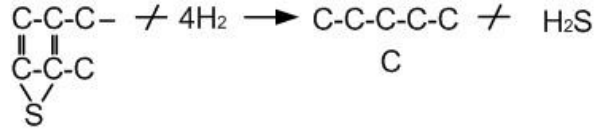
c)



d)



e)



Şekil 2.3. Kükürt giderme reaksiyonları,  
a)Merkaptan, b)Sülfid, c)Disülfid,  
d)Siklik Sülfid, e)Tiyofenik

Ayrıca dizel-kerosin desülfürizasyon ünitesinde azot giderme, oksijen giderme, olefinlerin doyurulması, halojenlerin giderilmesi, aromatiklerin doyurulması ve metallerin giderilmesi gibi temizleme reaksiyonları da meydana gelmektedir.

### 2.3.2. Dizel ve kerosin desülfürizasyon ünitesinin işletim sistemi

Şekil 2.4’de gösterilen dizel desülfürizasyon akım şeması üzerinden ünitenin çalışma prosedürü detaylı olarak anlatılmıştır. Dizel veya kerosin öncelikle 55-60 kg/cm<sup>2</sup> basınçta basınç kontrolü pompalarıyla 6E-201 eşanjörlerin Shell kısmından geçirilerek dizel 221°C’ye kadar keosin 170°C’ye kadar ısıtılır. Buradan sonra 6E-203 ısı değıştiricilerinden geçirilerek dizelin sıcaklığı 310°C’ye, kerosinin sıcaklığı

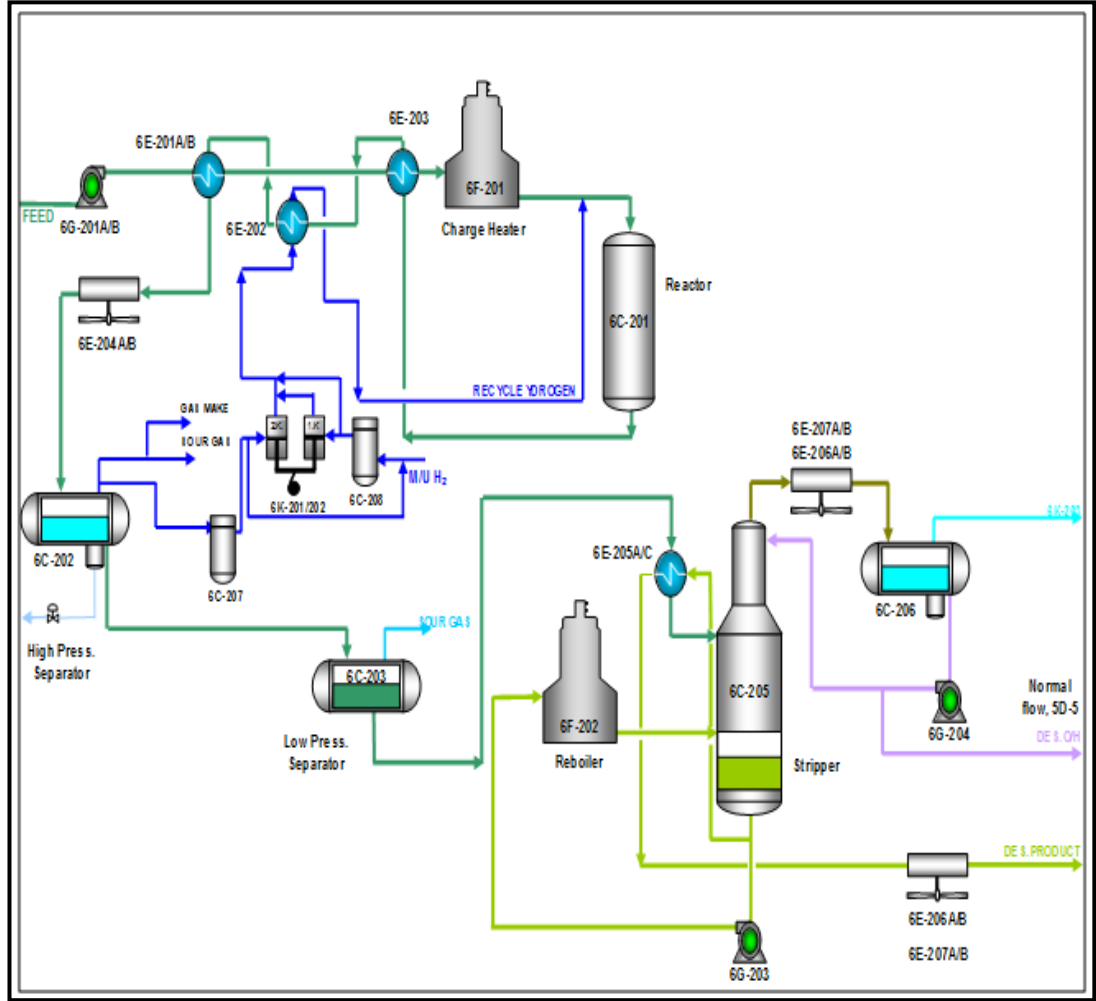
235 °C'ye çıkartılarak fırına gönderilir. Fırında sıcaklığı dizel 350-380°C, kerosin 270-330°C ye kadar çıkar ve 6K-201 kompresörlerin sirküle ettikleri hidrojen ile birleşerek 6C-201 reaktörüne giriş yapar. Dizel ve kerosin deaktörden yaklaşık 400 °C sıcaklığında çıkış yaptıktan sonra 6E-203, 6E-202 ve 6E-201 ısı değiştiricilerinden geçerek soğutur. Buradan, 6E-204 havalı soğutucuya geçerek ısısını 40 °C'ye kadar düşürür. Toplam ürün 6C-202 yüksek basınçsına girer. Bu seperatörün basıncı 50 kg/cm<sup>2</sup>'dir. Reaksiyondan dolayı oluşan sular ve ya amonyum klorür tuzları su ayırma potasına dolar. Bu su potasından kirli su sıyırma ünitesine temizlenme amacı ile gönderilir. Seperatörden alınan recycle hidrojen 6C-207 dramına gelir. Make-up hidrojen öncelikle 6C-208 dramına gelir. 6K-201 ve 6K-202 kompresörlerinde birinci kademe basılan recycle hidrojen ve ikinci kademe olan make-up hidrojen ile birleştikten sonra 6E-202 eşanjörlerin Shell kısmından geçirilerek reaktörden önce ürüne karıştırılır.

Yüksek basınç seperatöründen alınan ürün alçak basınç seperatörüne geçiş yapar. Burada dramda basınç yaklaşık 5 kg/cm<sup>2</sup> olup sıcaklık ise dizel 40 °C, kerosin 38°C'dir. Sıvı içerisinde absorbe edilmiş H<sub>2</sub>S ve reaksiyon sonucu meydana gelen metan, etan gibi gazlar bu dramda çıkarak kirli gaz sistemine giriş yapmaktadır. Alçak basınç seperatöründen çıkan ürün 6E-205 eşanjörlerinden geçerek sıcaklığını dizel 230-270°C, kerosin 170-200°C'ye kadar çıkardıktan sonra stripper kolonuna 5. tepsiden giriş yapmaktadır.

6C-205 stripperin tepe sıcaklığı yaklaşık olarak 130°C, basıncı ise yaklaşık olarak 1,2 kg/cm<sup>2</sup>'dir, Stripperin kolonunun asıl amacı dizelin içeriğinde kalmış H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O ve ince uçlu gazları dizelden ayırmaktır. Ürün stripper dipten 6G-203 pompalarıyla alınarak 6F-202 reboiler fırınına gönderilir. Bu fırında yaklaşık olarak dizel 240 °C, kerosin 220°C'ye kadar ısıtılarak stripper dibe geri verilir. Reboiler fırınında sirküle ettirilen kolon dip seviyesinin fazlası 6G-203 pompalarıyla basılarak 6E-205 ısı değiştiricisine göndererek ısısını dizel 155 °C, kerosin 90°C'ye kadar düşürür. Daha sonra ürün hava soğutucudan geçirilirken sıcaklığı 40 °C olacak şekilde ürün tankına gönderilir.

Stripper tepesinden çıkan hidrokarbon ve H<sub>2</sub>S gazları 6E-206 hava soğutucularından geçerek yaklaşık 35-40 °C'ye kadar soğutulduktan sonra 6C-206 refluks dramına

gelmektedir. Buradaki basınç  $1 \text{ kg/cm}^2$ 'dir. Stripper tepeden çıkan off-gazlar kirli gaz sistemine gönderilir.



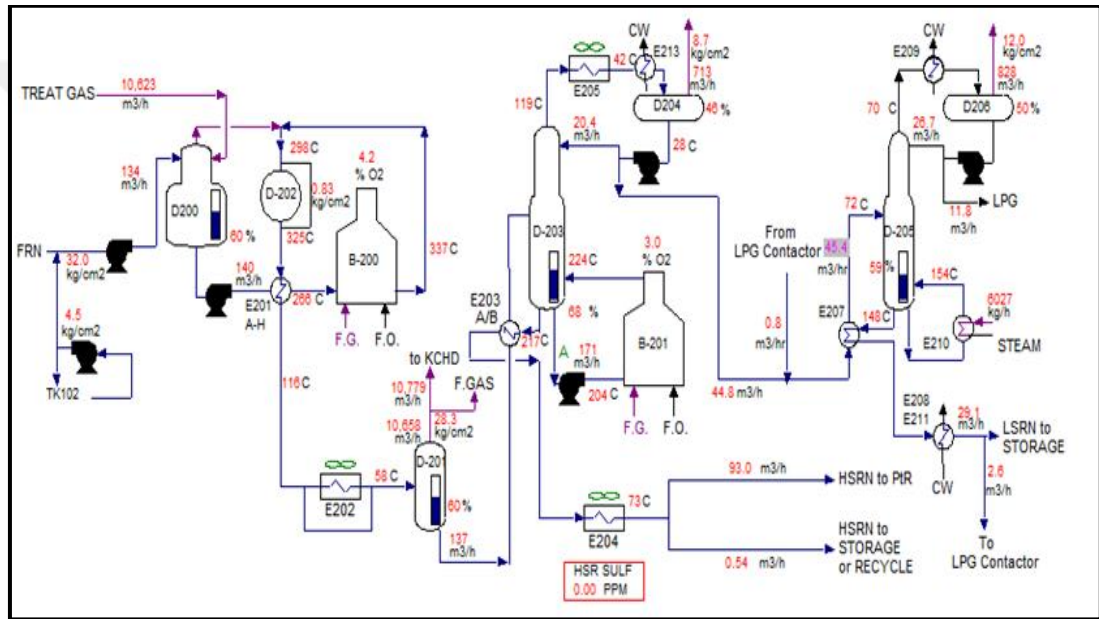
Şekil 2.4. Dizel desülfürizasyon akım şeması

## 2.4. Nafta Katalitik Kükürt Giderme Prosesi

Nafta distilasyon kolonundan çıktıktan sonra kullanılabilir hale gelmesi için içeriğinde bulunan kükürt ve istenmeyen maddelerin giderilmesi, bileşenlerine ayrılması gerekmektedir. Bunun için nafta katalitik kükürt giderme prosesine tabii tutulur. Şekil 2.5'te nafta desülfürizasyon prosesi gösterilmiştir.

Nafta  $4,5 \text{ kg/cm}^2$  basınçta ve  $266 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta çekilerek ısıtıcılardan ve fırından geçirilerek sıcaklığı  $337^\circ\text{C}$  sıcaklığa çıkarmaktadır. Dram temizleme işlemlerinden geçtikten sonra ısı değiştiricilerinden geçerek belirli ısıyı aktarır ve soğutucuya giderek sıcaklığını  $58^\circ\text{C}$ 'ye kadar düşürür. Buradan katalitik kükürt giderme

reaktörüne girmektedir. Kükürt giderme işleminden çıkan nafta ürünlerine ayrılması için nafta splitter bölümüne giderek ağır nafta ayırma kolonunun altından 217°C sıcaklıkla dipten alındıktan sonra soğutuculardan geçirerek yaklaşık 73 °C sıcaklıkta tanka gönderilmektedir. Sıyırma kolonun 119°C üst kısmından LPG ve hafif nafta debutanizer kolonuna gönderilmektedir. Sıyırma kolonunun üst kısmından çıktıktan sonra kondanser ve recycle sisteminden geçtiğinden hafif nafta ve LPG karışımı ürün debutanizer kolonuna 72°C da giriş yapmaktadır. Debutanizer kolonun dip kısmından 148°C sıcaklıkta hafif nafta çekilirken, üst kısmından 70°C sıcaklıkta LPG ürünü çekilmektedir.



Şekil 2.5. Nafta Desülfürizasyon Prosesi

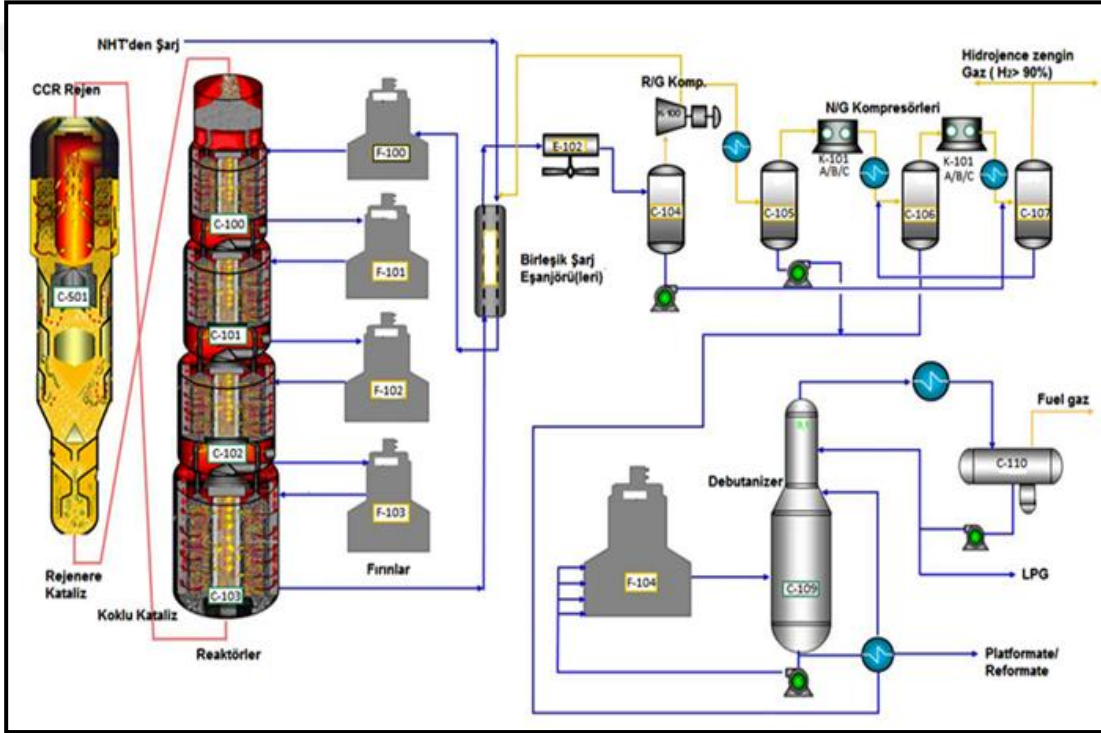
## 2.5. Sürekli Katalitik Reformer

Bu proses genelde benzinde oktan sayısını arttırmak için katalitik reforming (izomerizasyon) yöntemleriyle yani molekül yapılarında karbon sayısını arttırarak veya aromatlara dönüştürerek daha yüksek oktanlı benzin olmasına yardımcı olur. Bunun asıl amacı aromatik miktarını yükselterek böylece oktan sayısını yükseltmektir.

Bu süreç sırasında oluşan parafin ve olefinler (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) ayrıştırılıp LPG olarak da satışa sunulmaktadır. Bu prosesin önemli yan ürünü hidrojen, ya satışa sunulur

yada hidrokraking proseslerinde kullanılır [2]. Şekil 2.6'da reformer ünitesi akış şeması gösterilmiştir.

Reformer ünitesinin en ayrıcalıklı yönü reaktör içindeki katalist rejenere edilip tekrar kullanılabilmesidir. Bu gibi ünitelerinde sürekli kataliz rejenerasyonu olduğu için platformer ünitesi daha düşük basınçlarda çalışmaktadır. Bilindiği gibi platformer ünitesinde basınç düştükçe kataliz üzerinde kok birikimi artacaktır. Basınç düşük olduğu için kraking CCR(sürekli kataliz rejenerasyonu) platformerlarda daha az oluşur. Günümüzde kurulan tüm platformer üniteleri CCR (sürekli kataliz rejenerasyonu) ile kurulmaktadır. Çünkü ürün verimi daha yüksektir.

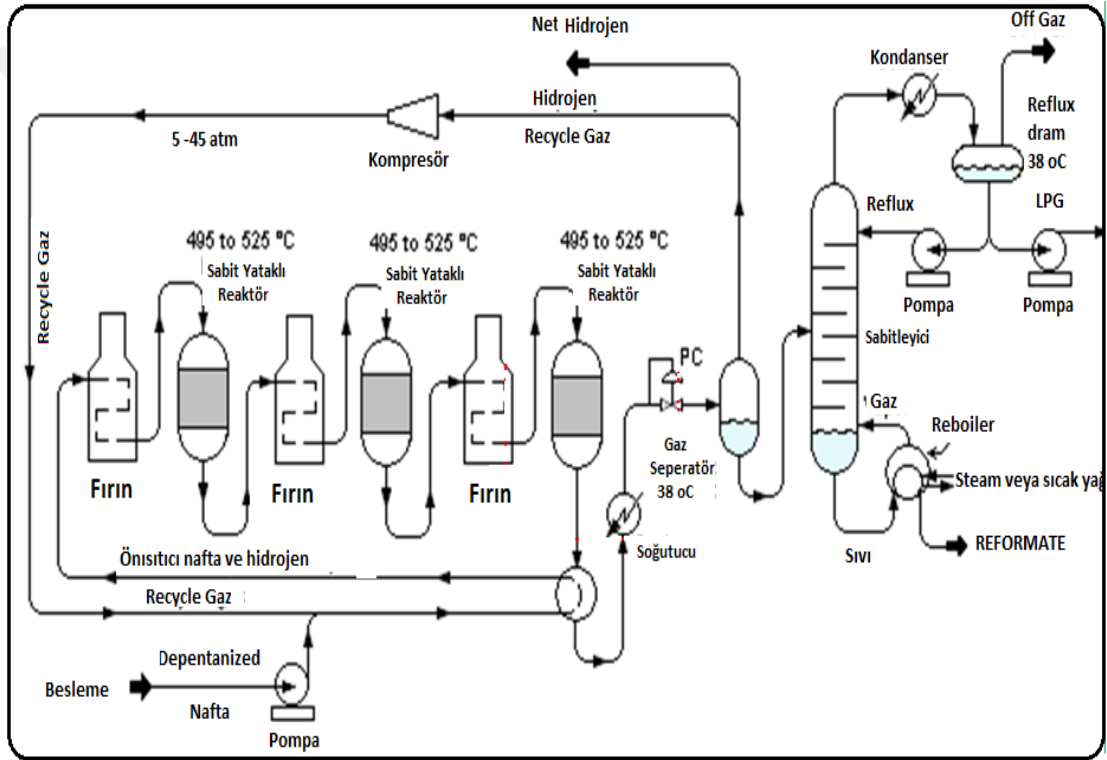


Şekil 2.6. Sürekli katalitik reformer akış şeması

## 2.6. Yarı Sürekli Katalitik Reformer

Nafta sürekli katalitik reformer yönteminden hariç yarı sürekli katalitik reformer şeklinde de proseste işlem görebilir. Bu proses tasarımında geri kazanım için ünitenin çevrim dışına çıkarılması gerekir. Çalışma koşullarının ağırlığına bağlı olarak 3 ile 24 ay arasında değişen aralıklarla geri kazanım yapılması gerekir. Kok oluşumu ve bununla ilişkili katalizör aktivitesi kaybını en aza indirmek için yüksek hidrojen geri dönüşüm oranları ve çalışma basınçları kullanılır.

Nafta pompalarla çekildikten sonra hidrojen ile muamele edilerek ön ısıtıcıdan geçirilir. Nafta yaklaşık olarak 500°C sıcaklıklarda sabit yataklı 3 seri reaktörden ve fırından geçirilir. Yüksek ısıya sahip nafta beslemedeki naftayı ısıtmak için ısı değiştiriciye girerek ısısının belli bir kısmını aktarır. Daha sonra soğutucuya girerek 38 °C sıcaklığa kadar soğutulur ve gaz seperatörüne gönderilir. Gaz seperatöründe içinde hidrojen ve recycle gaz alınır. Kompresöre alınan hidrojen döngü halinde kullanılabilir. Temizlenen nafta stripper kolonuna giderek naftanın içindeki LPG ürününden sıyrılır. LPG ve nafta yarı sürekli katalitik reformer yöntemi ile de elde edilir.



Şekil 2.7. Yarı sürekli katalitik reformer akış şeması

## 2.7. Parçalanma Prosesleri

Yüksek sıcaklıkta kaynayan hidrokarbonların kimyasal yapılarının ısının etkisiyle değiştirilerek daha düşük sıcaklıklar kaynayan hidrokarbon elde edilmesidir. Üç bölümde incelenir. Bunlar termal (ısı) parçalanma, katalitik parçalanma ve hidrokraking parçalamadır.

Termal parçalanma; katalizör yardımı olmadan hidrokarbonların molekül ağırlıklarını, yüksek sıcaklıklarda küçültmek ya da büyültmek amacıyla yapılan



işlemlerdir. Buna örnek olarak genelde ham petrolden en çok büyük molekül parçalarını daha küçük hale getirilmesiyle benzin, motorin ve dizel gibi ürünler elde edilmektedir [23].

Katalitik parçalanma; katalizör varlığı ile birlikte kompleks yapıdaki hidrokarbonları parçalayarak daha basit molekül haline getirir. Bu durumda istenilen ürünlerin LPG, benzin, gaz yağı gibi ürünlerin kalite ve miktarları arttırılmış olur. Genelde katalizör olarak zeolit, alüminyumhidrosilikat, boksit ve silika-alumina kullanılabilir. Katalizör varlığı yalnızca tekimeyi hızlandırmaz aynı zamanda istenilen yönde değiştirilmesini sağlarlar.

Hidrokraking parçalanma; hidrojen varlığıyla katalitik parçalanma yapılmasına denilir. Katalitik parçalanmayla tüm özellikleri benzemektedir. En önemli özelliklerinden biri kok oluşumu diğer parçalanma türlerine göre en düşüktür [23,24].

## **2.8. Yardımcı İşleme Prosesleri**

Rafinasyonun farklı süreçlerinde istenmeyen safsızlıklar oluşabilir. Bu safsızlıkların çeşitli operasyonlar kullanılarak giderilmesi gerekmektedir. Bunların uzaklaştırılma işlemlerine ise genel olarak treatment prosesleri denir [25].

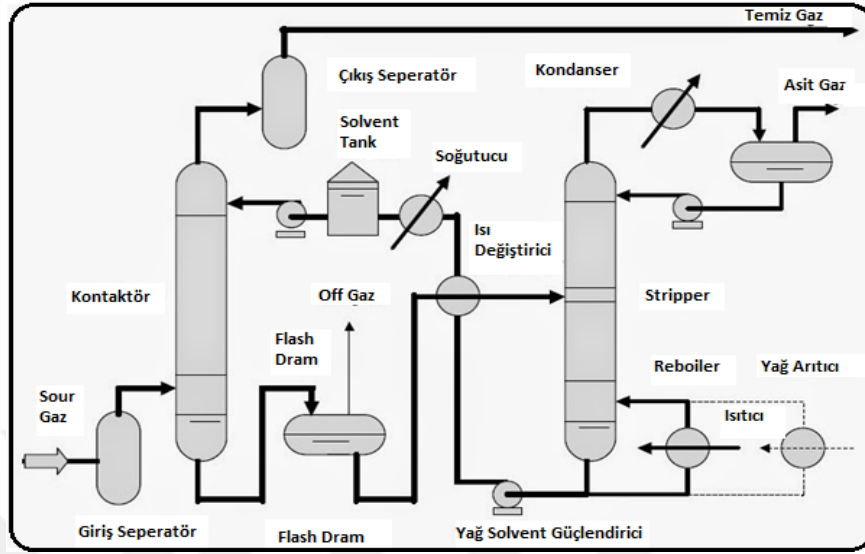
### **2.8.1. Amin işlemleri**

Amin işlemleri genelde rafineride oluşan kirli gazları temizleme işlemi görmektedir. Bunlar gazlarda bulunan karbondioksit, hidrojen sülfür gibi istenmeyen gazların bir absorpsiyon kulesine verilerek istenmeyen maddelerin belirlenmiş çözeltilerle (MEA, DEA gibi) absorplanarak giderilmesini sağlar [25].

Amin Rejeneratörünün amacı, kirli amin çözeltisini rejeneratör reboilerinde tersakımla sirküle ettirerek çözelti içerisindeki hidrojen sülfürü sıyrarak çözeltinin rejen edilmesini sağlamaktır. Amin temizleme prosesi Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

Dram çalışma basıncı  $0,6 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ ’dir. Kirli Amin çözeltisi, seviye kontrolörünün kontrolünde pompalarıyla amin toplama bölgesinden alınarak Temiz/Kirli Amin ısı değiştiricisinin tüp tarafından geçirilirken Amin Rejeneratör dipten çıkan Temiz

Aminle 104°C'ye ısıtılır. Reboiler ile çalışan stripper bölgesine gelen recycle yapılarak temiz yüzdesi artırarak temiz amin elde edilir.



Şekil 2.8. Amin temizleme prosesi

### 2.8.2. Tuz giderme

Tuz giderme yani desalting prosesi diye adlandırılan işlem ise ham petrolden su temizleme işlemidir. Ham petrol ilk olarak çıkarıldıktan bekletilip içindeki çamur ve katı maddelerden arındırıldıktan sonra içinde olan su, inorganik tuzlar ve suda çözünemeyen metaller bulunmaktadır. Bunlar ise rafineri prosesi sırasında ekipmanlara zarar verip, aşınmasına ve zamanla korozyona sebebiyet olacağından dolayı istenmemektedir. Bu tür istenmeyen kirlilikler tuz giderme (dehidrasyon) işlemleriyle uzaklaştırılır.

Genellikle petrol tuz giderme prosesine verilmeden önce 65 veya 150 °C'ye kadar ısıtılır. Bunun nedeni petrolün vizkozitesini ve yüzey alanını düşürerek suyun ayrıştırılması sağlanır [25-26].

### 2.8.3. Hidrotreating

Ham petrol sonucu oluşan genelde vakum kulesi dip ürünü olan vakum gaz oil gibi daha ağır ürünlerin içeriğinde bulunan nitröjen, sülfür, oksijen ve diğer ağır metaller hidrotreating prosesiyle %90'a varan verimle kirliliklerinden uzaklaştırılır. Gaz yağı desülfürizasyonu, azot giderimi, setan sayısını artırma gibi işlemlerden önce

yapılması gerekmektedir. Genellikle nafta da metal ve sülfür varlığından dolayı kalitesi düşeceğinden hidrotreating prosesine girmesi gerekmektedir. Bu kirliliklerin giderilmesi rafineri için çok önemlidir. Eğer bu kirlilikler temizlenmezse rafineri boyunca ekipmanlara ve katalizörlere ciddi zararlar verir. Ekipmanlarda korozyona sebep olur ve son oluşan ürün kalitesini bozar [25,26].

Hidrotreating katalitik reforming gibi proses den önce uygulanarak katalizörün hammaddeyle kirlenmesini önler. Hidrotreating prosesinde önemli çalışma koşulları bulunur. Bunlar, basınç, sıcaklık, katalizör, besleme akış hızı, hidrojen kısmi basınç gibi parametrelerdir. Hidrojen kısmi basıncı, azot ve sülfür gibi bileşiklerinin uzaklaştırılmasında ve kok oluşumunu önlemede önemli rol oynar. Yüksek sıcaklıklar reaksiyon hızını sabit tutacağı gibi kok oluşumuna yol açabilir.

#### **2.8.4. Solvent deasfaltering**

Ham petrol dip ürünü olarak oluşan vakum distilasyon kalıntısı(residu) koklaştırma eğilimleri fazla olduğundan istenmeyen maddelerdir. Bunlara asfaltik maddeler denir.

Vakum kalıntıları propan deasfaltere verilerek asfaltı çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen son asfaltı ayrılmış ürün ise 2 koşulla farklı ürüne verilerek rafineride stok durumunu artırıcı iyileştirme meydana getirilir. Bu ürün yağlama yağı üretimi için devaksing prosesine ya da fuel oil elde etmek için FCC ünitesine gönderilebilir. Asfalten verimini etkileyen önemli hususlar vardır. Bunlar;

- Sıcaklık artmasıyla verim artmaktadır.
- Solveltin kalıntıyla temas süresi arttıkça verimlilik artar.
- Solveltin çözücülüğü arttıkça asfaltında verimi düşerek istenilen durum halini alır [2].

#### **2.8.5. Solvent devaksing**

Solvent Devaksing prosesi asfalttan ayrılan ürün üzerine uygulanan fiziksel bir ayırma işlemidir. Her aşamada bu proses gerçekleştirilebilir. Bu prosesde genelde iki solvent kullanılır. Bunlar yağı çözen düşük sıcaklıkta bile olsa akışkanlığa sahip olan

toluen ile düşük sıcaklıklarda vaksı çözen ve çöktürme maddesi olarak kullanılan MEK(metil etil keton) solventidir.

### **2.8.6. Sweetening**

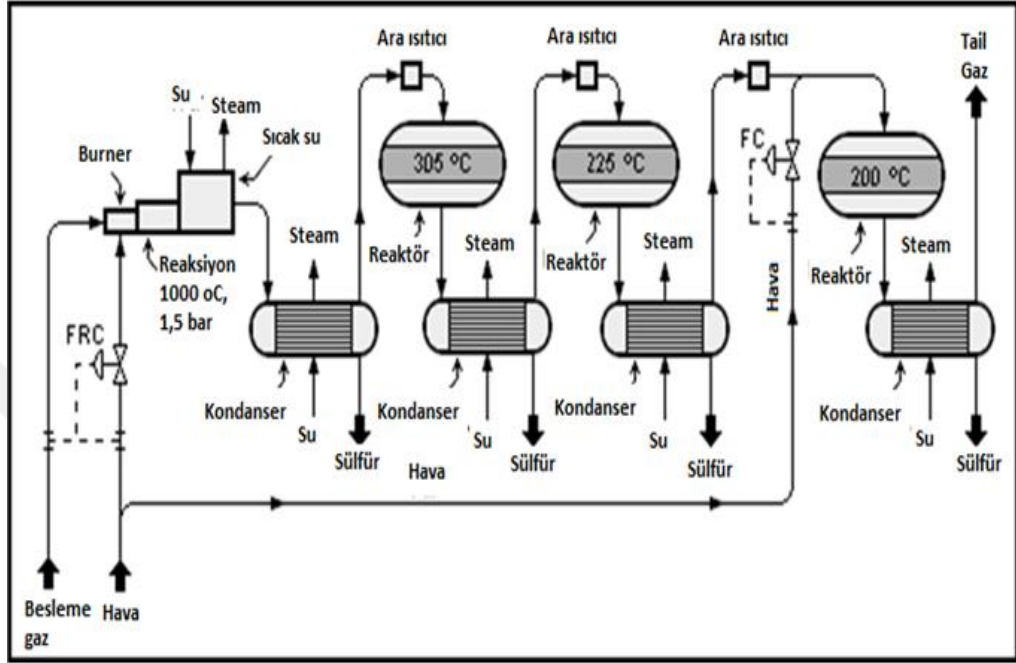
Ham petrol fraksiyonlarında veya ara kademede oluşan ürünlerin içerisinde bulunan istenmeyen metaller, inorganik tuzlar gibi kirletici maddeleri temizlemeye yarayan proses treating olarak adlandırılır. Çok fazla treating prosesi mevcuttur. Ama prosesde en çok sülfür bileşiklerinin uzaklaştırıldığı proseslerdir. Bu ara ürün ya da son ürün olan benzin, gazyağı, jet yakıtı gibi ürünler önce kurutulur ve yumuşatılır. Yumuşatma işlemine sweetening prosesi denir. Bu işlem benzinin sülfür gibi bileşiklerinden giderilerek, renk kokusunu düzenleyen rafineri prosesidir. Bu proses ara kademelerde yapıldığı gibi son oluşan ürün içinde depolamaya gönderilmeden de yapılabilir [2,3].

### **2.8.7. Kükürt geri dönüşüm prosesi**

Bu ünitenin amacı kirli gazların içindeki kükürtü geri kazanmaktır. Bu ünite de kükürdün geri kazanımı %99,3 oranında olabilir.

Başlangıçta bu gazlar börnera gönderilir. Börnerda 1250°C sıcaklıkta hava ile yakılarak gaz içerisinde bulunan bütün hidrokarbonların ve amonyağın tam yanması sağlanır. Buradan ayrılan gaz birinci Kükürt kondanserine giderek kükürt burada yoğunlaşarak sıvı kükürt buhardan ayrışır. Kondanserden çıkan gaz birinci Claus reaktörüne gelir. Burada üstte alümina oksit tipinde, altta titanyum oksit tipinde katalist bulunmaktadır. Reaktör giriş sıcaklığı steam akımı kontrol edilerek 305°C'de tutulur. H<sub>2</sub>S ve SO<sub>2</sub> denge oluşturuncaya kadar katalist üzerinde tepkimeye girer. Reaktörün alt kondanserine toplanır ve ısısı düşen gazın tekrar ısı değiştiriciden geçirilir. İkinci Claus reaktörü giriş sıcaklığı yaklaşık 225°C'dir. Üçüncü Claus reaktörünün giriş sıcaklığı yaklaşık 200°C'dir. Bu değer H<sub>2</sub>S ve SO<sub>2</sub>'nin kükürde dönüşümünü arttırmak amacıyla ilk iki reaktördeki sıcaklık değerlerinden daha düşüktür. Kükürt ikinci ve üçüncü Claus reaktörlerinin kondanserlerinde de sıvı kükürt olarak ayrışır. H<sub>2</sub>S'in elemental kükürte yükseltgenmesi reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir. Kükürt geri dönüşüm akış şeması ise Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

Denklem (2.1)' de hidrojen sülfürden elementel kükürde dönüşüm reaksiyonu gösterilmiştir.

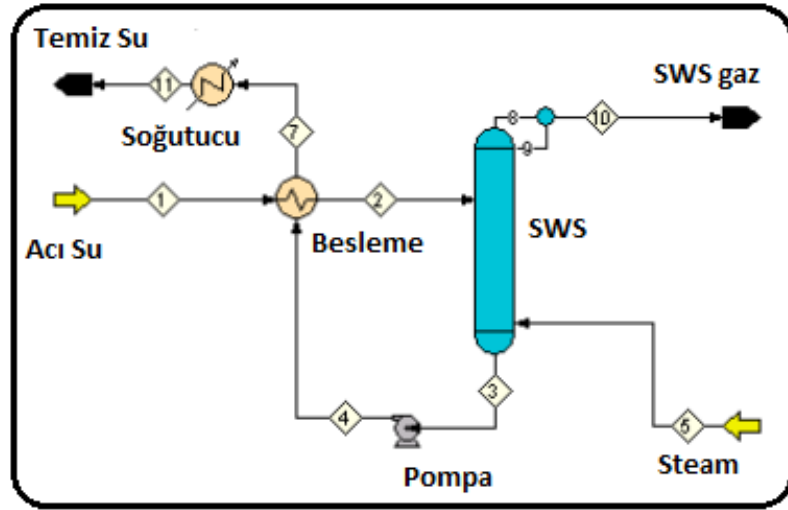


Şekil 2.9. Kükürt geri dönüşüm akış şeması

### 2.8.8. Acı su ünitesi

Rafineride temizleme işlemleri sırasında çıkan acı suyu tekrar temizleyip kullanmak için acı su sıyırma ünitesine gönderilir. Acı su sıyırma ünitesinin amacı, acı su akımındaki amonyak ve hidrojen sülfürü gidermektir. Temizlenen su yıkama suyu veya atık su arıtma tesislerinde kullanılır.

Acı su başlangıçta ısı değiştiricilerden stripper kolonun alt bölümünden çıkan sıcak temiz su ile geçirilerek ısınır. Stripper kolonunda reboiler ile ısısını 200-220 °C getirerek, steam yardımıyla acı su içerisindeki amonyak H<sub>2</sub>S ve CO<sub>2</sub> gibi istenmeyen kirlilikleri taşımaktadır. Kirli gaz olarak stripper tepesinden alınır. Stripper kolonunun alt bölümünden alınan temiz su acı suyun ısınması için ısı değiştiricilerden geçirilerek ünitelere gönderilebilir.



Şekil 2.10. Acı su sıyırma akım şeması

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

Mondal ve arkadaşları (2014) ASPEN Hysys 3.2 programında distilasyon ünitesinin simülasyonunu yapmışlardır. Distilasyon ünitesinde üç adet ısı değiştirici, bir adet ana distilasyon kolonu ve bir adet kerosen stripper kolonu kullanmışlardır. Distilasyon kolonunda ise standart olarak reboiler ve kondenser bulunmaktadır. Simülasyon sonucu elde ettikleri verileri gerçek operasyon verileri ile kıyaslamışlardır. Simülasyon sonucunda kolon dip ve üst sıcaklıklarda artış gözlenirken, kerosen stripper sıcaklığında azalma gözlemlenmiştir. Çalışma basıncı ise, simülasyon sonucunda ve ünite verilerinde aynı olmuştur. Kolon besleme debisi her iki durum içinde aynı kalmıştır [30].

Bir diğer benzer makalede Oche ve arkadaşları(2015) ham petrol rafine etme gelişiminin temeli olan ham petrol distilasyon ünitesinin (HDU) etkili bir şekilde tasarımını yapmışlardır. HDU Escravos ham petrolü işleyecek şekilde tasarlanmıştır. İçerisinde bulunan birimler, atmosferik distilasyon kolonu, ısıtıcılar, kondansatör ve sıyırıcılar üzerinde tasarım gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak da yapılan bu rafineride Aspen Plus'ta da denenmiş ve sonuçlar HDU için tasarımı için kabul edilebilir uygun teknik belirlemek amacıyla karşılaştırılmıştır. Aspen Plus manuel hesaplamalara göre daha geniş bir hesaplama sahip olduğundan çok daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu yüzden tasarımı yapılan simülasyonların hesaplamaları Aspen Plus tarafından yapılmalıdır [31].

Shankar ve arkadaşları (2015) Aspen HYSYS programı kullanarak ham petrol distilasyon ünitesinin simülasyonunu yapmışlardır. Shankar ve arkadaşları (2015) Aspen HYSYS programının diğer programlara göre avantajlarını araştırmışlardır. Teorik olarak distilasyon ünitesinde enerji ve kütle denkleği kurmasının zor olduğunun fakat simülasyon programının bu istenilen değerlere hemen ulaşabileceği gözlemlenmiştir. Aspen HYSYS programında her iki kararlı durumda dinamik hal ve sabit durum hal için simülasyonların çok kolayca yapıldığı gözlemlenmiştir. Çok karmaşık distilasyon ünitelerinin simülasyonun gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir.

Simülasyon sonucunda kerosin dikkate alınarak deneysel veri grafikleri, kaynama noktası eğrileri gibi sonuçlar gerçek veriler ile karşılaştırılmıştır [32].

Hasan ve arkadaşları (2015) ham petrol rafineri tasarımını Aspen Plus programında yapmışlardır. Bangladeş'in en tanınmış rafinerisi Doğu rafineri limited şirkettir. LPG, Nafta, Kerosen, Dizel gibi neredeyse 16 farklı petrol ürünü üretmektedir. Rafinerizasyonda çok fazla yan ünitelerin yanında ana temel ünite ham petrol distilasyon ünitesi (HDU)'dir. Doğu Rafineri Limited şirketinin ham petrol distilasyon ünitesinin tasarımı Aspen Plus da gerçekleştirilmiştir. Bu simülasyonun amacı teorik verilerle gerçek verilerin karşılaştırılmasıdır. Simülasyon sonucunda elde edilen farklı damıtma sıcaklıkları (ASTM D86) ile standart olan sıcaklıklarının yakın olduğu grafiklerde gözlemlenmiştir. Grafik üzerinde ASTM D86 verilerinde görünen sapmaların sebebi kerosen, nafta gibi ürünler için fazladan temizleme proseslerine ihtiyaç duyulmasıdır [33].

Farklı olarak sistem üzerinde enerji iyileştirme üzerine tasarım çalışması yapılan makalede Arjmand ve arkadaşları (2011) tipik bir ham petrol atmosferik distilasyon ünitesinde ve enerji tasarrufunda iyileştirme yapmak amacıyla bir model oluşturmuşlardır. Distilasyon kolonunun flash bölgesinde değişiklikler yapmışlardır. Bu tür ünitelerde standart olarak distilasyon kolonuna sıvı-buhar karışımı verilirken bu çalışmada buhar üst raflardan kolona ayrı beslenmektedir. Bu da kondenserde %12,6'lık enerji tasarrufu sağlamıştır. Aynı zamanda yeni bir kolon tasarımı için de yarışmada ve yatırım maliyetlerinde ise %9'a kadar azalma hesaplamışlardır. Endüstriyel ham petrol distilasyon ünitesinin simülasyonunu Aspen HYSYS 'te kararlı halde yapmışlardır [34].

Yine aynı şekilde ekonomik kar bazlı enerji tasarrufu yönünde çalışmalara sahip olan makale de Vibhor ve arkadaşları (2011) belirli ham petrol karışımlarıyla simülasyon programında rafineri tasarımı yapmışlardır. Ham petrol karışımları çok yaygın kullanılan uygulamadır. Bu karışım sayesinde ham petrol satın alma maliyetinin düştüğünü, CO<sub>2</sub> emisyon azalmaları ve ürün kalitesinin de arttığı öngörmüşlerdir. Bu çalışmada ham petrol karışımları, rafineri için gerekli enerji, CO<sub>2</sub> emisyonu ve ekonomik kar (E3) gibi parametreleri aynı anda dikkate alarak metodolojik çerçeve oluşturmuşlardır. Kararlı durum sabit modelleme, ısı enerji tüketim hesaplamaları,



CO<sub>2</sub> emisyon modeli geliştirme ve ekonomik değerlendirme gibi 4 aşamada çalışmalar sürdürülmüştür. Bu unsurlar rafineri için çok önemli etkilere sahiptir. Aspen HYSYS simülasyon programı ekonomik kar (E3) bakımında araştırılan konu çerçevesinde önemli veriler sunmuştur. Bir diğer farklı konu ham petrolerin birbiri içerisinde karıştırarak verim yüzdelerini gözlemlemektir [35].

Bu konuda K.Anitha ve arkadaşları(2011) ham petrol atmosferik distilasyon ve vakum distilasyon ünitelerini Aspen Plus da gerçekleştirmişler. Bu çalışmanın amacı Dubai, Basara ve Bombay ham petrollerinden oluşan iki ayrı karışım kullanarak simülasyon gerçekleştirmektir. Dubai ve Basara ham petrollerinden oluşan karışıma Ham-1, Dubai ve Bombay ham petrollerinden oluşan karışıma Ham-2 isimleri vermişlerdir. Simülasyon sonuçları literatürde olan gerçek deneysel veriler ile karşılaştırmışlardır. Simülasyon sonucu Ham-1 ve Ham-2 ham petrollerinin verim yüzdeleri karşılaştırılmış, Ham-2 petrolünden, Ham-1 petrolüne göre daha fazla verimli ürün elde ettiğini gözlemlemişlerdir [36].

Diğer çalışmalar da ikili kombinasyonlar halinde karışık ham petrolerin sadece atmosferik distilasyon ünitesinde değil aynı zamanda vakum distilasyon ünitesinde de tasarımı halinde çalışmalar vardır. Bunlardan bir örneği Kumar More ve arkadaşları (2010) 3 farklı ham petrolü ikili karışımlar halinde Aspen Plus simülasyonunda atmosferik distilasyon ünitesini ve vakum distilasyon ünitesini tasarlamışlardır. Bu ham petroler Bombay, Arap ve Nijerya ham petrolleridir. Ürün akış farklılıkları deneyerek enerji maliyetini en aza indirmeye çalışmışlardır. Bu simülasyon çalışmasında ürün akış hızının, atmosferik distilasyon kolon çapı, ham petrol besleme hesaplamalarını etkilediğini ortaya çıkarmıştır. Bombay- Nijerya, Arap-Nijerya, Arap-Bombay olarak ikili üç kombinasyonlar halinde denemeler yapmışlardır. Analizler sonucunda Bombay-Nijerya karışım ham petrolünden en iyi sonucun elde edildiği gözlemlenmiştir. Rafineri prosesinde %2 oranında bir enerji kazanç elde edilmiştir. Aspen Plus ile yapılan bu simülasyon çalışmasının temel amacı, ticari rafinerisinde yapılacak değişiklikler yada iyileştirmeleri önce simülasyonda deneyip gerçeğe yakın bir yorumlama sağlamasıdır. Buda rafineride sürekli iyileştirme yapılabileceğini gösterir [37].

Aspen Hysys programında yapılan simülasyon içerisinde kararlı hal ve dinamik hal şeklinde iki türlü tasarım yapmak mümkündür. Farklı çalışmalara bakıldığı zaman sadece kararlı hal durumda değil dinamik hal durumlarda da çalışmalar mevcuttur. Buna örnek olarak Parthiban ve arkadaşları (2013) bu çalışmada bir rafinerideki atmosferik distilasyon ünitesinedinamik simülasyon uygulamışlardır.

İçerisinde 3 adet side stripper bulunan distilasyon kolonunu modellemişler ve dinamik simülasyonunu (ekipman boyutlandırması) yapmışlardır. Ürünler, istenilen aralıkta ve beklenen özelliklerde elde etmişlerdir. Distilasyon kolonu çok değişkenli bir kimyasal süreç olmasına rağmen, Aspen Hysys'te dinamik olarak simüle edilmiştir. Distilasyon kolonu için en uygun yöntemi dinamik modelleme olarak öngörmüşlerdir [38].

Farlı çalışmalar da sabit durum ve dinamik durum için her ikisini de Aspen Hysys de tasarımı gerçekleştirilmiş maliyet hesaplaması yapılmıştır. Örnek olarak Sukanta ve arkadaşları (2015) bazı proses ekipmanlarının HYSYS 3.2 de programında sabit durum modu ve dinamik mod olarak iki türlü simülasyon yapmışlardır. Çalışmada ise HYSYS simülasyon programının diğer simülasyon programlarına göre avantajlarını ve tercih edilme nedenlerini göstermektedir. Tipik petrol ve gaz ünitelerinde kullanılan ısı değiştirici, separatörler, damıtma kolonları, pompalar, kompresörler, ısıtıcılar ve adsorpsiyon gibi ekipmanların simülasyonu yapılmıştır. HYSYS'in amacı ekipmanların boyutsal analizini yaparak proses tesisi hakkında eksiksiz bilgi vermesini sağlamaktadır. Simülasyonu kullanarak yıllık kar hesaplanıp prosesler hakkında bilgi toplanabilmiştir. Yazılım maliyeti ise dinamik hal için 45000 \$ , sabit durum hal için 20000 \$ olarak belirlenmiştir. Burada ise deneme tesisi ile karşılaştırıldığında beklenen maliyetinin neredeyse yarısı kadar olduğu görülmüştür. Aspen'den farklı olarak HYSYS, hesaplamalara başlamadan önce tüm verileri girmeyi beklemez ve veri girdikçe hesaplamalarını gerçekleştirir. Simülasyon bittikten sonra veriler üzerindeki değişiklikler otomatik olarak tüm simülasyon programını etkileyerek gerekli olan hesaplamaların anında gerçekleştiği gözlemlenmiştir [39].

Bu çalışmaya benzer bir diğer makale örneğinde Haydary ve arkadaşları (2009) gerçek bir ham petrol damıtma ünitesinde preflash ve atmosferik kolonunun kararlı

hal ve dinamik hal simülasyonunu Aspen Plus da gerçekleştirmiştir. Aspen Plus kararlı durum hal için HDU ünitesi Aspen Plus simülasyon sonuçları ile ürünlerin gerçek deneysel veriler (ASTM D86) karşılaştırıldı. Buhar akış hızları ve ısı akışının etkisi analiz edilmiştir. Pumparoundlardan çıkan ısı akışının ve kolondaki akış koşulları ürün üzerindeki etkileri açıklanmıştır. Sabit durum ve dinamik durum için ham petrol besleme %10 değiştirerek Aspen de ürün akış hızındaki farklılıklar gözlemlenmiştir. Sonuçlarında ise, kararlı hal durum için simülasyon sonucu deneysel verilerle oldukça uyum içinde olduğu belirtilmiştir. Buhar akış oranlarının ürün kompozisyonunu önemli ölçüde etkilemediği gözlemlenmiştir. Ürün bileşim kontrolü (ASTM D86 kaynama noktası) sıcaklığın kontrolü ile değiştirilebileceği farkına varılmıştır [40].

Bilal S. ve arkadaşları (2013) kerosinden kükürt, azot, ve oksijen gibi bazı safsızlıklarının giderilmesi için Aspen HYSYS simülasyon programında Hidrodesülfürizasyon ünitesini tasarlamışlardır. Bu simülasyon da Kaduna Arıtma ve Petrokimyasal Şirketlerinden (KRPC) Linear Alkil Benzan (LAB) tesislerinden elde edilen gerçek parametreler (sıcaklık, basınç, kütle akış vb.) kullanılmıştır. Reaktör çalışma koşulları 319<sup>0</sup>C sıcaklık ve 56 kg/cm<sup>2</sup> basınç olarak ayarlamışlardır. Hidrodesülfürizasyon ünitesinin simülasyonu başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Kerosin içeriğinde bulunan mol fraksiyonlarında kükürt, azot ve oksijen gibi istenmeyen safsızlıkların sıfıra yaklaşık bir değerde olduğundan tamamen temizlendiği gözlemlenmiştir. Kerosin bileşenleri simülasyon sonucunda sırasıyla n-C13, n-C14 n-C15 ve n-C16; 0,0021-0,3342-0,3322 ve 0,3315 mol fraksiyonlarına sahiptir [41].

Bir benzer çalışmada da Strada-Villagrana ve arkadaşları (2006) standart nafta HDS prosesi ile reaktif distilasyonu Aspen-Plus kullanarak karşılaştırmışlardır. Reaktif distilasyon, reaksiyon ve ayırma ünitelerinin bir arada olduğu bir prosestir. Standart HDS ise reaksiyon bölümünde sabit yataklı adyabatik reaktör ve ayırma bölümünde iki tane distilasyon kolonu bulunan bir prosestir. Simülasyon sonuçlarına göre her iki yöntemde de %99'a yakın tiyofen dönüşümü elde etmişlerdir. Ancak ürünlerin kompozisyonlarında farklılıklar gözlemlenmişlerdir. Reaktif distilasyon prosesinin kurulum ve işletme maliyetinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu çalışma reaktif distilasyon prosesinin ham petroldeki hafif ürünlerin HDS için uygulanabilir

olduğunu göstermektedir. Nafta ya da kerosin ürünlerinin dışında doğalgaz içerisinde de safsızlıkların temizlenmesi gerekir [42].

Javad Alaei ve arkadaşları (2015) doğal gazın içeriğinde bulunan istenmeyen safsızlıkların temizlenmesi için Ultra Deep Hidrodesülfürizasyon (UDHDS) ünitesini Aspen HYSYS programında simülasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

İran da bulunan Güney Pars sahasında üretilen gaz yakıtının içeriğinde yüksek miktarda kükürt içeriği bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı prodesteki verileri kullanarak doğal gazdaki kükürt içeriğini 30 ppm altına düşürmektir. Bütan, hafif nafta, ağır nafta, kerosin ve gazoil elde etmek için distilasyon sistemi simüle edilmiştir. Simülasyon sonucunda distilasyon kolonunun üst ürünlerinin yani bütan, hafif nafta ve ağır naftanın kükürt içermediği gözlemlenirken, kerosen ve gazoilin kükürt içeriğinin sırasıyla 12 ve 27 ppm olduğu gözlemlenmiştir. Bazı çalışmalar da Hidrodesülfürizasyon prosesinde belirli sıcaklık aralıklarında deneme yapıp uygun çalışma koşulları da belirlenir [43].

Bu konuyla ilgili Vincent ve arkadaşları (2017) kerosinin hidro desülfürizasyon ünitesinde kerosinin besleme sıcaklığını artırmak için Aspen HYSYS simülasyonunda araştırma yapmışlardır. Hidrodesülfürizasyon yöntemi doğal gaz ve rafineri edilmiş petrol ürünlerinin kükürten giderilmesi için kullanılan bir katalitik işlemdir. Önceden ürün direk olması gereken 103°C sıcaklıkta beslenirdi. Ama bazı ünitelerinin çıkarılmasıyla birlikte ürünün bekleme tankına alınması gerekmektedir. Ürün tankından alınan 40°C sıcaklıktaki ürünü 103°C sıcaklığa çıkarılması en az maliyet ile gerçekleşmesi için Aspen HYSYS programında ısı eşanjör tasarım çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Simülasyon çalışmasının sonunda ön ısıtma eşanjörü beslemeyi istenilen sıcaklık seviyesine yükselttiği ve gerekli fraksiyonlama maddesi besleme sıcaklığını optimum seviyede koruduğundan başarılı bir şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Ürün tasarım kapasitesi 60 ton/s olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen simülasyonlarının analizi ekonomik yönler göz önüne alınarak bir sonuç çıkarılmıştır. Bu yeni yapılandırma ile mevcut akıştan ısı değişimi gerçekleştirdiğinden herhangi bir yeni bir ekipman gerektirmez. Böylelikle maliyet olmadan ısı değişimi (ısı artması) gerçekleştirmişlerdir [44]. Ayrıca işletme maliyeti yönünden de çalışmalar gerçekleştirilebilir. Bu çalışma ya örnek olarak Mahdipoor

ve arkadaşları (2009) bu çalışmada yeni bir reaksiyon ve ayırma ünitelerini tek bir reaktif kolonda birleştirerek yeni bir hidrodesülfürizasyon (HDS) yöntemi geliştirmişlerdir. Bu proses ile kurulum ve işletme maliyetinin azaltılabileceğini ve daha esnek çalışma koşullarının elde edilebileceğini öngörmüşlerdir. Çalışma farklı operasyon koşullarında RIPI(Petrol Endüstrisi Araştırma Enstitüsü) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gazoil HDS reaktif kolonunun düşük sıcaklık ve basınçta çalıştırılabilme ihtimali olduğunu bulmuşlardır. Nafta, kerosin, doğal gaz gibi yakıtların yanı sıra kömür gazı gibi ürünleri için de safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir. Çünkü doğa ve insan sağlığı için bu gerekmektedir [45].

Song ve arkadaşları(2010) kömür gazı içerisindeki bileşimlerinin karışıklığı, reaksiyon özellikleri gibi parametreler içerisindeki H<sub>2</sub>S ayrışmasını araştırmışlardır. Bu durumlar H<sub>2</sub>S ayrışmasını etkilemektedir. Aspen HYSYS programında kömür gazı bileşimlerinin reaksiyon oranları kolaylıkla elde edilmiştir. Sonuçlar H<sub>2</sub>S'nin bozulmasının sıcaklıktan büyük derecede etkilendiğini göstermiştir. Sıcaklık arttıkça H<sub>2</sub>S'in daha az kararlı olduğu gözlemlenmiştir fakat basınç ne kadar yüksek olursa H<sub>2</sub>S daha az bozunur. Hidrojen varlığı arttıkça kükürtlü bileşiklerin H<sub>2</sub>S dönüşümleri de artmıştır. Hidrojen molar içeriği %2,5 dan daha yüksek olduğunda H<sub>2</sub>S ayrışmaz. CO<sub>2</sub> ve CO bileşikleri H<sub>2</sub>S ile reaksiyona girerek H<sub>2</sub>S denge konsantrasyonunu azaltabilir. Kömür gazı karmaşık bileşimleri nedeniyle kalsiyum bazlı sorbentlerle H<sub>2</sub>S 'nin sülfidasyon deney üzerinde büyük etkisi vardır. Sülfidasyon testleri öncesi gerçek kömür bileşimleri ölçmek zor olduğundan bu etkileri değerlendirmek için Aspen HYSYS programında sonuçlar çıkartılmıştır [46].

Petrol ürünlerinin yanı sıra yenilenebilir enerji kaynaklarından bitkisel yağlardan elde edilen dizel yani biyodizel üzerinde de safsızlıkların giderilme çalışmaları vardır. Bu çalışmaya örnek olarak Pérez-Cisneros ve arkadaşları (2016) bitkisel yağların ve petrolden elde edilen kükürtlü dizelin hidrotreating için sistematik bir yaklaşım önermişlerdir. Çalışmalarında trigliseritlerin hidrodeoksijenasyonları (HDO) ve dizelin hidrodesülfürizasyonunu (HDS) içeren bir reaktif ayırma prosesi tasarlamışlardır. Reaktif ayırma işleminin çalışma koşullarını trigliserit ve yağ asitlerinin heksadekan ve hidrojen ile karıştırılmış modellerinin termodinamik analizine göre belirler. Termodinamik analiz sonuçları, geliştirilmiş dizel yakıtı elde etmek için iki ayrı farklı reaktif distilasyon işlemi önermede kullanılır. Reaktif

süreçlerinin simülasyonlarını Aspen-Plus da PC-SAFT denklemini kullanarak yapmışlardır. Simülasyon sonuçları ise, HDO-HDS hidrotreating işleminin performansının trigliseritlerin serbest yağ asitleri üretmesi için bir ön hidrojenasyona tabii tutulduğunda daha verimli olduğunu göstermektedir [47].

Aynı simülasyon programında dolun tesislerinde de arındırma sistemi için araştırılmıştır. Bu durum arabalara, çevreye ve ekipmanlara gelebilecek zararları en az indigeme amaçlanmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak Wang ve arkadaşları (2005) CNG(otogaz) dolun istasyonun simülasyon sürecini Aspen HYSYS kullanarak oluşturmuşlardır. Ayrıca benzin istasyonundaki kükürtten arındırma ve dehidrasyon ekipmanlarını simüle etmişler ve uygun sıcaklık ve çevre basıncına benzemek için kullanmışlardır. Dehidrasyon ve kükürt giderme oranlarını analiz etmede kullanılmış gaz depolama alanlarının pH değeri 2,2 ile 3,3 arasında olmuştur. Gaz depolama kuyusundaki kalıntı sıvının pH değerinin 2,2 den küçük olduğu saptanmıştır. Ayrıca çözelti pH değeri kükürt giderme ve dehidrasyon oranları ile karşılaştırıldığında, dehidrasyon oranının gaz depodaki pH değeri üzerindeki etkisinin kükürt giderme oranına göre daha fazla olduğu saptanmıştır [48].

Aspen Hysys ve Plus programlarının dışında desülfürizasyon işlemini deneysel olarak laboratuvar ortamında da araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya örnek olarak Pedernera ve arkadaşları (2003) petrol fraksiyonlarından oluşan ürünleri kükürtlü bileşenlerin giderilmesi için laboratuvar ortamında bir reaktör üzerinde araştırma yapmışlardır. Araştırma boyunca ticari olarak alınan NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanılmıştır. Farklı petrol fraksiyonlarının kükürt dönüşümleri ve tepkime boyunca kalma süresi dağılımlarını içeren deneysel sonuçlar analiz edilmiştir. Desülfürizasyon için hidrojen tüketimi, kükürdün, nitrojenin dönüştürülmesi ve aromatiklerin hidrojenlenmesi simülasyonu Aspen HYSYS programında başarıyla gerçekleşmiştir. Kükürdün arındırılması işlemleri çeşitli konfigürasyonları değerlendirmekle birlikte, petrol fraksiyonlarının ayrı ayrı işlenmesinde bir avantaj bulunmamıştır. Ayrıca manyetik rezonans görüntüleme(MRI) tekniği kullanarak katalizör yatağındaki dağılımları belirlemek için deneyler gerçekleştirmişlerdir. MRI ile görüntü analizinin uygulaması sıvı doygunluğu ve yatak içindeki verimliliği belirlememizde olanak sağlamaktadır. Bu çalışmanın uzun vadeli hedefi, yüksek

sıcaklık ve basınç koşulları altında katalizör yatağında gaz ve sıvı ürünün hızını ölçmek için bir MRI tekniğinin geliştirilmesidir [49].

Diğer deneysel çalışmada adsorpsiyon yöntemiyle üründen kükürt giderilmesidir. Bu konu ile ilgili Marko ve arkadaşları (2010) dizel yakıtının aktif karbon ve 13X tipi zeolit üzerinde adsorpsiyonu ile kükürdünden temizlenmesini incelemiştir. Pseudo-birinci ve Pseudo-ikinci difüzyon modellerini kullanarak adsorpsiyon kinetik karakterizasyonlarını ve zamana göre kükürt adsorpsiyon değişikliklerini belirlemiştir. Başlangıçtaki dizel içeriğinde bulunan kükürdün konsantrasyonu ile ilgili adsorpsiyon verimini araştıran deneyler de gerçekleştirmişlerdir. Deney sonucunda aktif karbon Norit SXRO PLUS'un daha iyi bir adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Aktif karbon üzerindeki kükürt adsorpsiyon süreci ise deney sırasında alınan verilerle istatistiksel olarak analiz yapıp incelemiştir [50].

## **4. ASPEN HYSYS SİMÜLASYON PROGRAMI**

### **Aspen Hysys Programının Tarihçesi**

ASPEN HYSYS, Calgary Üniversitesi'nde araştırmacılar tarafından tasarımı bulunan ve Kanadalı Hyprotech şirketi tarafından kurulan bir simülasyon programıdır. İlk ASPEN programı 1996 yılında 1.1 versiyonu olarak yayınlandı ve daha çok gelişmiş ve revize edilmiş versiyonlara dayanarak günümüze kadar gelmiştir [51].

### **Aspen Hysys Programının Amacı**

ASPEN HYSYS programı, kimyasal tesislerde ve ham petrol rafinelerinde kimyasal süreç boyunca matematiksel modelleme için kullanılan bir simülasyon programıdır. HYSYS programı matematiksel modellemenin de yanında, kütle denkliği, enerji denkliği, ısı transferi, kütle transferi, kimyasal kinetik mekaniği, basınç yada sıcaklık düşüşleri gibi mühendisliğin önemli temel hesaplamalarını da gerçekleştirmektedir. HYSYS uyarlanabilir bir süreç simülasyon aracı olduğundan yüksek derecede esneklik sunar.

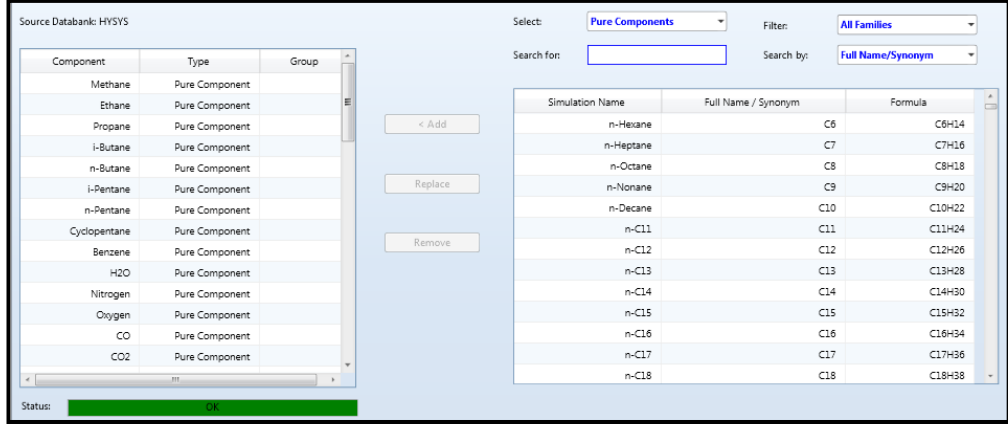
Proses mühendisliklerinde, süreç tasarımı, optimizasyonlarda farklı çalışma koşullarında tesisin performansında yorum yapılmasını sağlamaktadır.

HYSYS programı farklı ve geniş özelliklerinden dolayı akademik alanlarda ve endüstride de yaygın olarak kullanılmaktadır. ASPEN HYSYS, Proses mühendisliği uygulamalarının temel bir ögesi haline gelmiştir [51,52].

### **4.1. Ham Petrol Distilasyon Ünitesinin Aspen Hysys Programında Tasarımı**

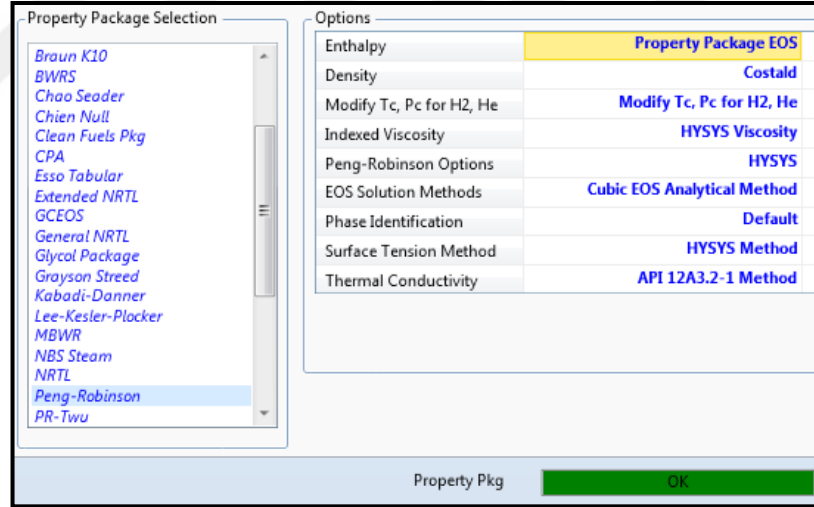
ASPEN HYSYS (V9) simülasyon programında ilk olarak simülasyon dosyası oluşturularak bileşenler seçilerek Şekil 4.1' de gösterilmiştir.





Şekil 4.1. Bileşenlerin seçimi

Daha gerçekçi bir tasarım oluşturabilmek için Peng-Robinson hal denklemi seçilerek Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. Peng-Robinson hal denkleminin kullanılmasının amacı, çok çeşitli koşullar altında farklı sistemler için yüksek doğruluğa sahip olmasıdır. Ayrıca, tek fazlı, iki fazlı ve üç fazlı sistemlerin birçoğunu, yüksek verimlilik ve güvenilirlikle çözmesidir [52].



Şekil 4.2. Peng-Robinson seçimi

Oil Manager bölümünde analiz veri türü olarak TBP seçilerek Şekil 7.3’te gösterilmiştir. Daha sonra ham petrolün kitlesel özellikleri, hafif ürünler, distilasyon ve yoğunluk gibi verileri girilmiştir. Şekil 4.3’te ham petrolün  $853,4 \text{ kg/m}^3$  yoğunluğu, Şekil 4.4’te ise ham petrol içerisindeki hidrokarbonların ağırlıkça yüzdeleri, Şekil 4.5’te Kerkük ham petrolünün ağırlıkça yüzdelerine göre TBP değerleri, Şekil 4.6’da kerkük ham petrolün ağırlıkça yüzdelerine göre yoğunlukları girilmiştir.

Input Data | Calculation Defaults | Working Curves | Plots | User Curves | Notes

Assay Definition

Bulk Properties: **Used**

Assay Data Type: **TBP**

Light Ends: **Input Composition**

Molecular Wt. Curve: **Not Used**

Density Curve: **Independent**

Viscosity Curves: **Not Used**

TBP Distillation Conditions

Atmospheric  Vacuum

Input Data

Bulk Props  
 Light Ends  
 Distillation  
 Density

Molecular Weight	<empty>
Standard Density	853,4 kg/m3
Watson UOPK	<empty>
Viscosity Type	Dynamic
Viscosity 1 Temp	37,78 C
Viscosity 1	<empty>
Viscosity 2 Temp	98,89 C
Viscosity 2	<empty>

Şekil 4.3. Kitlesel özellik verilerin girişi

Input Data | Calculation Defaults | Working Curves | Plots | User Curves | Notes

Assay Definition

Bulk Properties: **Used**

Assay Data Type: **TBP**

Light Ends: **Input Composition**

Molecular Wt. Curve: **Not Used**

Density Curve: **Independent**

Viscosity Curves: **Not Used**

TBP Distillation Conditions

Atmospheric  Vacuum

Input Data

Bulk Props  
 Light Ends  
 Distillation  
 Density

Light Ends Basis: **Mass %**

Light Ends	Composition	NBP [C]
Methane	0,0000	-161,5
Ethane	1,000e-002	-88,60
Propane	0,2200	-42,10
i-Butane	0,2500	-11,73
n-Butane	0,8900	-0,5020
i-Pentane	1,040	27,88
n-Pentane	1,410	36,06
Cyclopentane	5,000e-002	49,25
Benzene	3,000e-002	80,09
H2O	0,0000	100,0
Nitrogen	0,0000	-195,8
Oxygen	0,0000	-183,0
CO	0,0000	-191,5

Percent of Light Ends in Assay: **3,9000**

Şekil 4.4. Hafif ürün verilerinin girişi

Input Data | Calculation Defaults | Working Curves | Plots | User Curves | Notes

Assay Definition

Bulk Properties: **Used**

Assay Data Type: **TBP**

Light Ends: **Input Composition**

Molecular Wt. Curve: **Not Used**

Density Curve: **Independent**

Viscosity Curves: **Not Used**

TBP Distillation Conditions

Atmospheric  Vacuum

Input Data

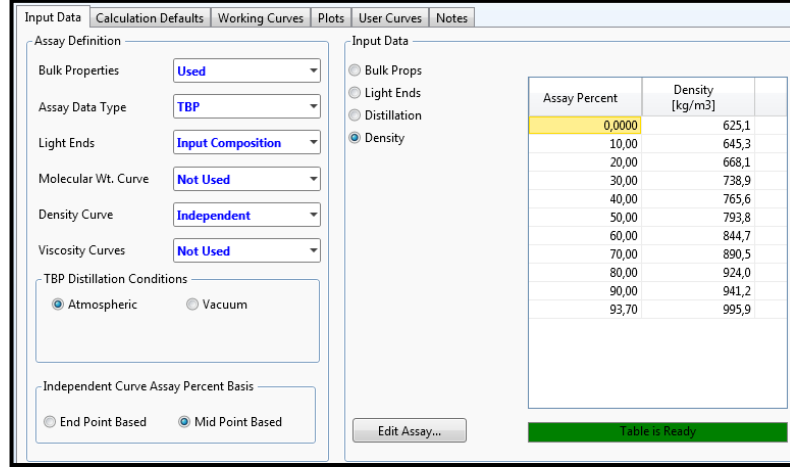
Bulk Props  
 Light Ends  
 Distillation  
 Density

Assay Basis: **Mass**

Assay Percent	Temperature [C]
0,0000	-27,00
10,00	95,00
20,00	150,0
30,00	205,0
40,00	265,0
50,00	320,0
60,00	380,0
70,00	450,0
80,00	530,0
90,00	650,0
93,70	700,0

Edit Assay... Table is Ready

Şekil 4.5. Distilasyon verilerinin girişi



Şekil 4.6. Yoğunluk verilerinin girişi

Ham petrol karışımını oluşturmak için gereken tüm veriler Aspen Hysys programına tamamen tanıttıldıktan sonra simülasyon kısmına geçilmiştir. Simülasyon bölümünde sırasıyla 1. grup ısı değiştirici grubu (birinci ve ikinci ısı değiştirici), desalter, 2. Grup ısı değiştirici (üçüncü ve dördüncü ısı değiştirici), fırın, distilasyon kolonu, nafta splitter ve nafta debutanizerekipmanları bulunmaktadır.

Başlangıç olarak; 25°C sıcaklık, 101,3 kPa basınç ve 208,3 m<sup>3</sup>/s hacimsel debi ile kerkük ham petrolü beslenmiştir. Ham petrol pompa yardımıyla 101,3 kPa basınçtan 2452 kPa basınca çıkarılmıştır. Birincisi değiştiricisine giren ham petrol özellikleri 25,43 °C sıcaklık 2452 kPa basınçtan nafta splitter kolonundan çıkan ağır nafta ile çıkış özellikleri 40 °C ve 2353 kPa basınç olarak ayarlanmıştır. İkinci ısı değiştiricisine giren ham petrol distilasyon kolonundan çıkan kerosin ile çıkış özellikleri 42,5 °C ve 2253 kPa basınç olmaktadır. Desalterda kullanılacak suyun debisi beslenen ham petrolün %5-7 arasında olmalıdır. Steam ile ham petrolün sıcaklığı 114 °C ye çıkmıştır. Desalterda 114 °C ve 1652 kPa basınçta tuzlardan, metallere ve istenmeyen yabancı maddelerden arındırılmış ham petrol üçüncü ısı değiştiriciye girmektedir. Üçüncü ısı değiştiricisinde distilasyon kolonundan çıkan hafif dizel ürünüyle ham petrol 130°C sıcaklık ve 1552 kPa basınca yükselmiştir. Dördüncü ısı değiştiricisinde ise distilasyon sonucunda çıkan ağır dizel ürünüyle 145°C sıcaklık ve 1252 kPa basınç olarak ayarlanarak, ham petrol distilasyon kolonuna beslenmeden önce fırında 338 °C ve 245 kPa basınca getirilmiştir.

Ham petrol distilasyon ünitesinin çalışma parametreleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Distilasyon ünitesi desalter çalışma parametresi

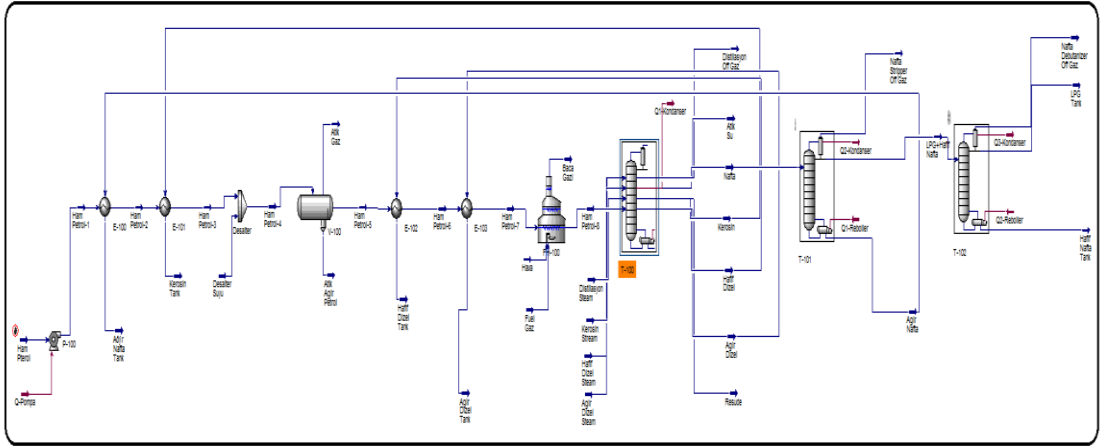
Özellikler	Birimler	Ham Petrol-4	Desalter Suyu	Atik Gaz	Atik Agir Petrol	Ham Petrol-5
Sıcaklık	$^{\circ}C$	114,0	203,3	114,0	114,0	114,0
Basınç	$kPa$	1652,0	1652,0	1652,0	1652,0	1652,0
Kütleli Debi	$kg/s$	192761,5	14969,8	0,0	15383,2	177378,2
Hacimsel Debi	$m^3/s$	223,3	15,0	0,0	15,2	208,1

Tablo 4.2. Distilasyon ünitesi fırın çalışma parametresi

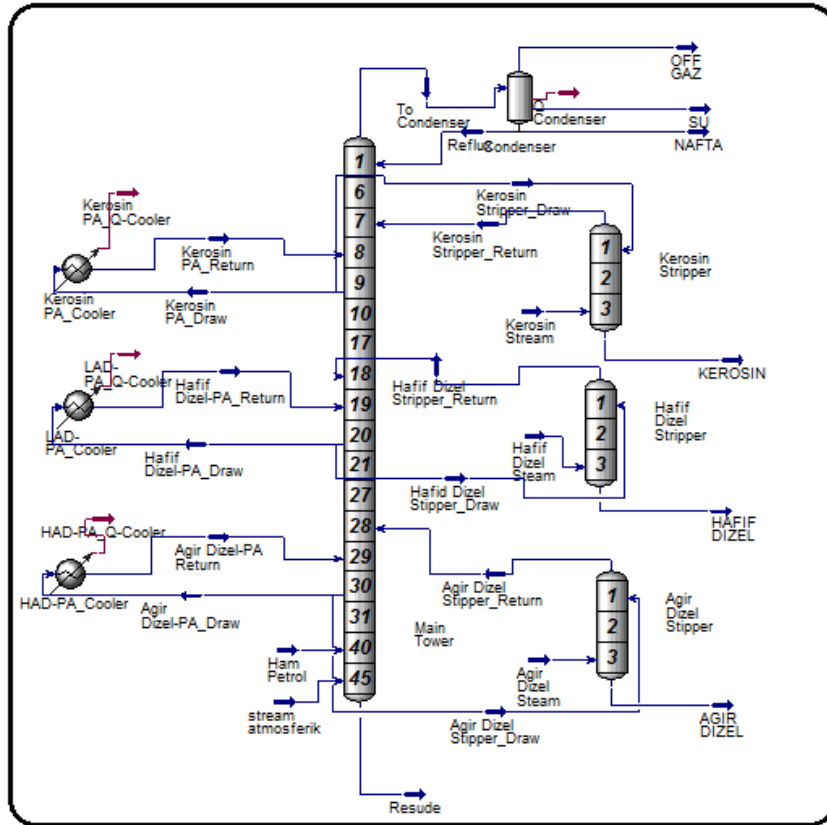
Özellikler	Birimler	Ham Petrol-7	Baca Gazi	Hava	Fuel Gaz	Ham Petrol-8
Sıcaklık	$^{\circ}C$	145,0	1489,1	25,0	25,0	338,0
Basınç	$kPa$	1252,0	100,0	100,0	100,0	245,0
Kütleli Debi	$kg/s$	177378,2	218350,7	207344,8	11005,9	177378,2
Hacimsel Debi	$m^3/s$	208,1	262,4	239,7	36,8	208,1

#### 4.1.1. Ham petrol distilasyon ünitesi

Ham petrol distilasyon ünitesine  $338^{\circ}C$  sıcaklık ve 245 kPa basınç ile 40. tepside beslenmektedir. Şekil 4.7’de Aspen Hysys de ham petrol distilasyon ünitesi proses akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Aspen Hysys de ham petrol distilasyon ünitesi proses akım şeması



Şekil 4.8. Aspen Hysys distilasyon kolonunun açık görünümü

Ham petrol distilasyon ünitesinde bir kondanser, üç adet side stripper, üç adet pomp-arounddan oluşmaktadır. Side stripperlar kerosin, hafif dizel ve ağır dizel için üç tepsili olarak kullanılmıştır. Şekil 4.8’de distilasyon kolonun üç side stripper şeklinde açık görünümü gösterilmiştir. Distilasyon kolonu 45 adet tepsiden oluşurken side stripper ile birlikte toplamda 54 adet tepsiden oluşmaktadır. Distilasyon kolonunun

tepe basınç düşümü 65,7 kPa basınçtır. Distilasyon kolonundaki tepe ve dip basınçlar ise 150 kPa ve 215,7 kPa 'dır. Distilasyon kolonu çalışma parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Distilasyon kolonu çalışma parametreleri

<b>DİSTİLASYON KOLONU ÇALIŞMA PARAMETRELERİ</b>	
<b>Distilasyon Tepsi Sayısı</b>	45
<b>Side Stripper Tepsi Sayısı</b>	3
<b>Pump-around (PA-1) Çekiş</b>	9
<b>Pump-around (PA-1) Geri Dönüş</b>	8
<b>Pump-around (PA-2) Çekiş</b>	20
<b>Pump-around (PA-2) Geri Dönüş</b>	19
<b>Pump-around (PA-3) Çekiş</b>	30
<b>Pump-around (PA-3) Geri Dönüş</b>	29
<b>Kerosin Çekiş</b>	9
<b>Kerosin Geri Dönüş</b>	7
<b>Hafif Dizel Çekiş</b>	20
<b>Hafif Dizel Geri Dönüş</b>	18
<b>Ağır Dizel Çekiş</b>	30
<b>Ağır Dizel Geri Dönüş</b>	28
<b>Distilasyon Tepe Sıcaklığı (°C)</b>	121,1
<b>Distilasyon Dip Sıcaklığı (°C)</b>	343,3
<b>Distilasyon Tepe Basıncı (kPa)</b>	150
<b>Distilasyon Dip Basıncı (kPa)</b>	215,7
<b>Hampetrol Besleme Tepsisi</b>	40
<b>Hampetrol Besleme Sıcaklığı(°C)</b>	338
<b>Hampetrol Besleme Basıncı (kPa)</b>	245

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Side Ops</b>									
Side Stripper Summary									
Side Strippers		# Stages	Liq Draw Stage	Vap Return Stage	Outlet Flow [kgmole/h]	Reboiler Duty [kJ/h]			
Side Rectifiers									
Pump Arouns									
Vap Bypasses									
Side Draws									
	Kerosin Stripper	3	9_Main Tower	7_Main Tower	100,3	<empty>			
	LAD Stripper	3	20_Main Tower	18_Main Tower	122,8	<empty>			
	HAD Stripper	3	30_Main Tower	28_Main Tower	68,83	<empty>			

Şekil 4.9. Side stripper çalışma parametreleri

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Side Ops									
Liquid Pump Around Summary									
		Draw Stage	Return Stage	Flow [kgmole/h]	Duty [kJ/h]	Draw T [C]	Return T [C]	Expor	
Kerosin PA		9_Main Tower	8_Main Tower	290,0	-1,145e+007	197,2	93,33	<input type="checkbox"/>	
LAD- PA		20_Main Tower	19_Main Tower	327,3	-2,199e+007	250,7	121,1	<input type="checkbox"/>	
HAD-PA		30_Main Tower	29_Main Tower	103,7	-9,217e+006	303,8	176,0	<input type="checkbox"/>	

Şekil 4.10. Pump around(PA) çalışma parametreleri

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da ham petrol distilasyon kulesinin bağlantılar kısmında, distilasyon kulesi ve side stripperler pump aroundlar için gerekli olan steamlerin kolona giriş-çıkış tepleri gösterilmiştir. Distilasyon kulesine ham petrol-8 40. tepside beslenirken, distilasyon steam 45. tepside beslenmektedir.

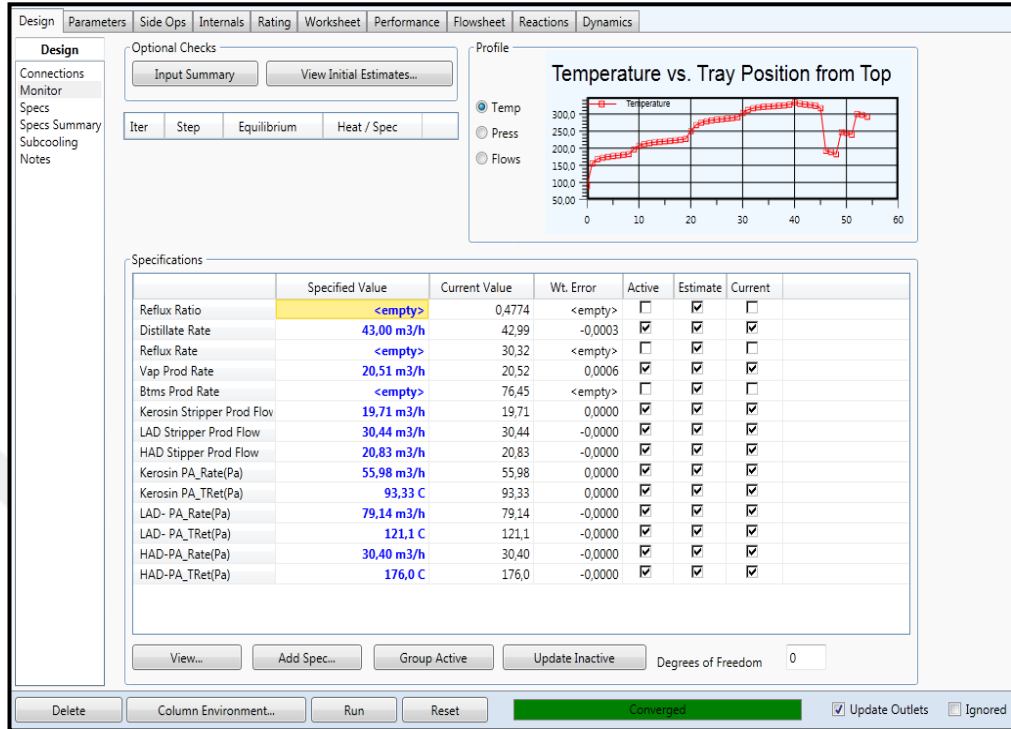
Resude distilasyon kolonunun son tepesinden çıkmaktadır. Nafta, off gaz, su gibi ürünler distilasyon ünitesinin tepesinden kondansere girmektedir. Kerosin, hafif dizel, ağır dizel ise stripper bölümüne girmektedir. Şekil 4.11'de distilasyon kulesinin Aspen Hysys'te tasarım özellikleri gösterilmiştir.

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Design									
Column Name: T-100 Sub-Flowsheet Tag: COL1									
Inlet Streams									
Internal Stream	External Stream	Inlet Stage	Transfer Basis	Split					
Hot Crude	Ham Petrol-8	40_Main Tower	P-H Flash	<input type="checkbox"/>					
stream atmosferik	Distilasyon Steam	45_Main Tower	P-H Flash	<input type="checkbox"/>					
Kerosin Stream	Kerosin Stream	3_Kerosin Stripper	P-H Flash	<input type="checkbox"/>					
LAD Stream	Hafif Dizel Steam	3_LAD Stripper	P-H Flash	<input type="checkbox"/>					
HAD Stream	Agr Dizel Steam	3_HAD Stripper	P-H Flash	<input type="checkbox"/>					
** New **	<< Stream >>								
Outlet Streams									
Internal Stream	External Stream	Outlet Stage	Type	Transfer Basis					
Resude	Resude	45_Main Tower	L	P-H Flash					
naptha	Nafta	Condenser	L	P-H Flash					
Off Gas	Distilasyon Off Gaz	Condenser	V	P-H Flash					
Q Condenser	Q1-Kondanser	Condenser	Q	None Req'd					
water	Atik Su	Condenser	W	P-H Flash					
Kerosin Product	Kerosin	3_Kerosin Stripper	L	P-H Flash					
LAD Product	Hafif Dizel	3_LAD Stripper	L	P-H Flash					
HAD Product	Agr Dizel	3_HAD Stripper	L	P-H Flash					
Kerosin PA_Q-Cooler	<< Stream >>	<empty>	Q	None Req'd					
LAD-PA_Q-Cooler	<< Stream >>	<empty>	Q	None Req'd					
HAD-PA_Q-Cooler	<< Stream >>	<empty>	Q	None Req'd					
** New **	<< Stream >>								
Stage Numbering: Top Down (selected), Bottom Up, Split Inlets, Design and Specify Column Internals									
dP Top: 58,80 kPa									
P Top: 150,0 kPa									
dP Bot: <empty>									
P Bot: 215,7 kPa									
Delete Column Environment... Run Reset Converged Update Outlets Ignored									

Şekil 4.11. Distilasyon kulesinin Aspen Hysys'te tasarımı

Şekil 4.12'de ticari bir rafineriden alınan veriler Aspen Hysys programının distilasyon kolonunun monitör bölümünde girilerek simülasyon çalıştırılmıştır.

Aspen Hysys programının verdiği değerlere bakıldığında ise ticari rafinerinin değerleri ile uyduğu gözlemlenmiştir.

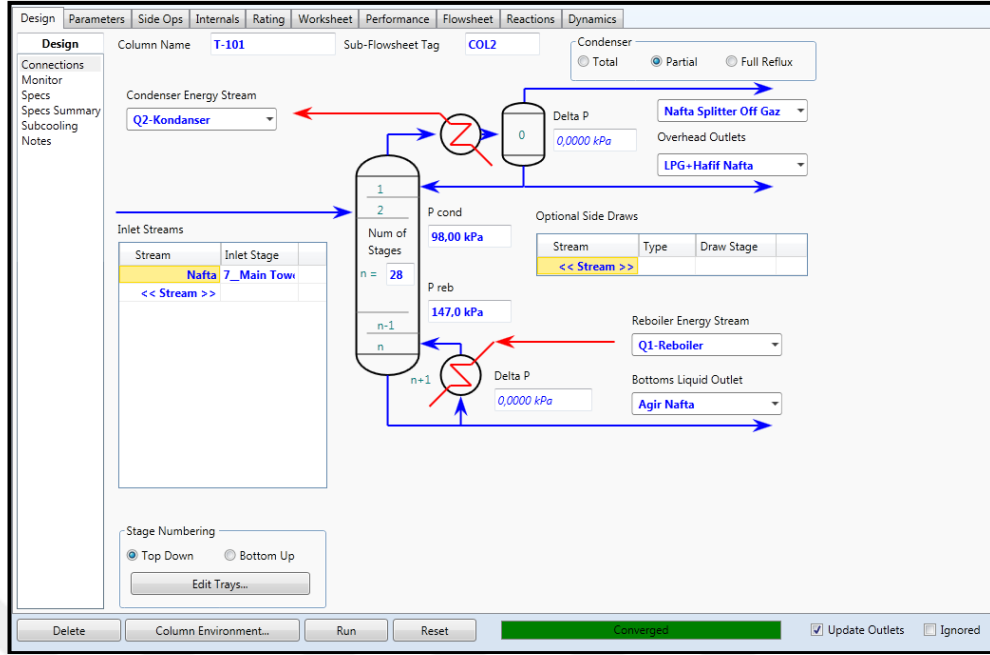


Şekil 4.12. Distilasyon kulesinin Aspen Hysys de çalışma koşulları

#### 4.1.2. Ham petrol nafta splitter kolonu

Ham petrol distilasyon ünitesi kondanserden çıkan nafta+LPG ürünü Nafta Splitter kolonuna girmektedir. Bu kolonda amaç ağır nafta ve hafif nafta+LPG ürünü ayırmaktır. Nafta splitter kolonu 28 tepside oluşmaktadır. Nafta+LPG ürünü nafta splitter kolonuna 84,32°C sıcaklıkta 150 kPa basınçta 7. tepside beslenmektedir. Bu kolonda steam yerine reboiler kullanılmıştır. Kolon üzerinde nafta splitter off gaz ve Hafif nafta+LPG ürünü çıkarken, kolon altından ise ağır nafta ürünü çıkmaktadır. Şekil 4.13'te nafta splitter Aspen Hysys de tasarım bölümü gösterilmiştir. Tablo 4.4'te ham petrol nafta splitter kolonunun çalışma parametresi gösterilmiştir.



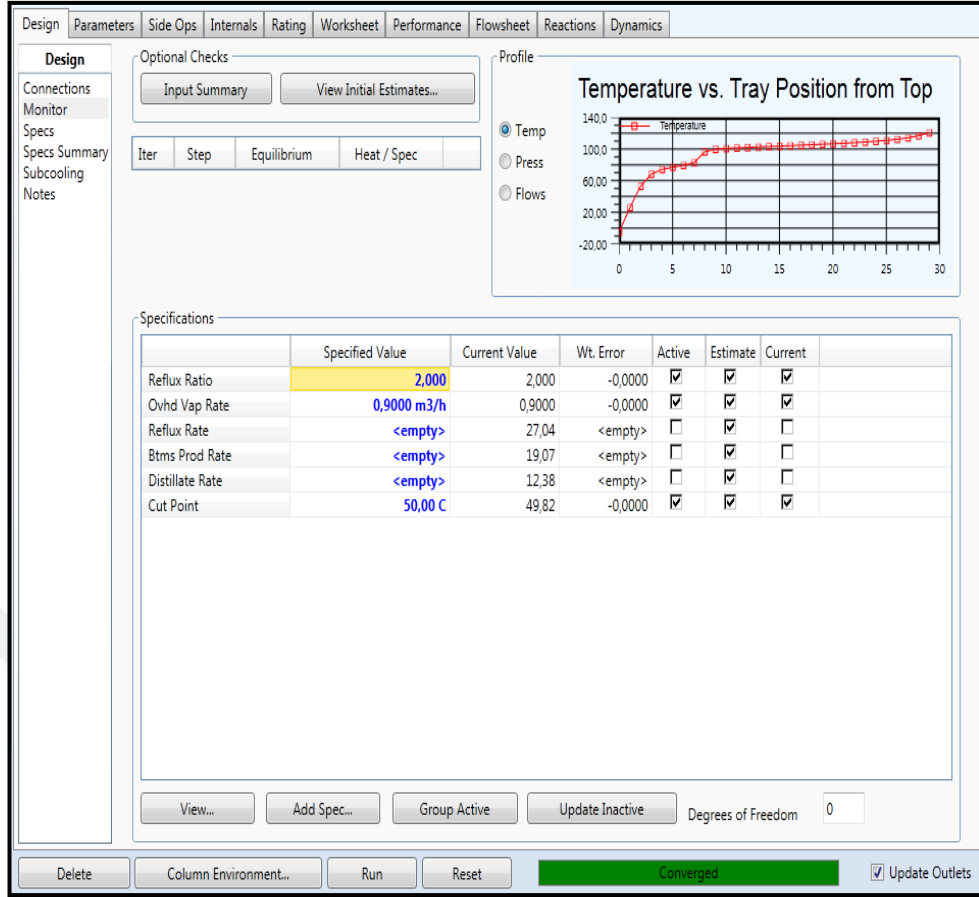


Şekil 4.13. Nafta splitter Aspen Hysys de tasarım bölümü

Tablo 4.4. Ham petrol nafta splitter kolon çalışma parametresi

Özellikler	Birimler	Nafta	Nafta Stripper Off Gaz	LPG+Hafif Nafta	Agir Nafta
Sıcaklık	$^{\circ}C$	84,3	58,2	58,2	167,1
Basınç	$kPa$	150,0	98,0	98,0	147,0
Kütleli Debi	$kg/s$	22760,0	730,8	8821	13210,0
Hacimsel Debi	$m^3/s$	32,35	0,90	12,38	19,07

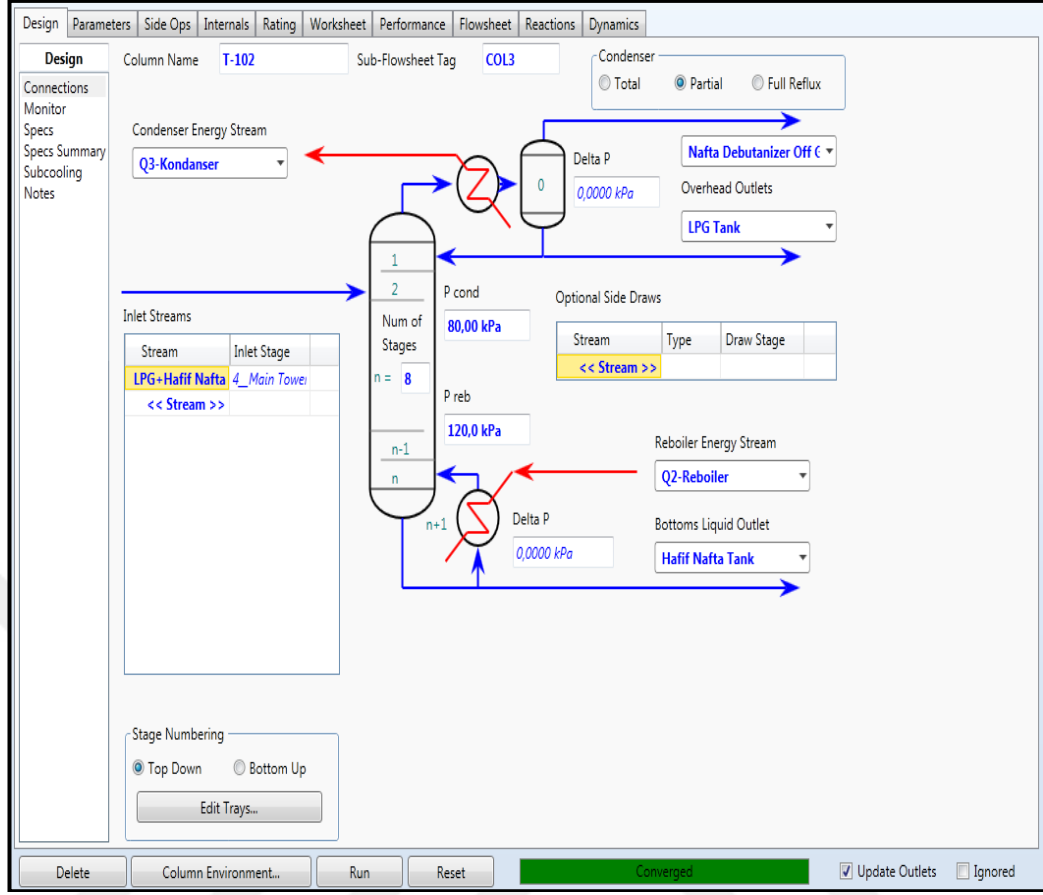
Şekil 4.14'te gösterilen nafta splitter kolonunda ticari bir rafineriden alınan veriler ile distilasyon kolonunda olduğu gibi Aspen Hysys splitter kolonu monitör bölümünde girilerek simülasyon çalıştırılmıştır. Hafif nafta+LPG nafta splitter kolonunda 12,38  $m^3/s$  debiyle çıkarken, ağır nafta ürünü 19,07  $m^3/s$  debiyle çıkmaktadır. Aspen Hysys programının verdiği değerlere bakıldığında ise ticari rafinerinin değerleri ile uyduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14. Nafta splitter Aspen Hysys de çalışma koşulları

#### 4.1.3. Ham petrol nafta debutanizer kolonu

Nafta splitter kolonundan çıkan hafif nafta+LPG ürünü nafta debutanizer kolonuna girmektedir. Bu kolonun amacı LPG ile hafif nafta ürününü ayırmaktır. Debutanizer kolonu 8 tepsiden oluşmaktadır. LPG+hafif nafta debutanizer kolonuna 69,48 °C sıcaklıkta 98 kPa basınçta 4. tepsiden verilmektedir. Debutanizer kolonunun tepe bölümünden LPG ürünü, dip bölümünden hafif nafta ürünü çıkmaktadır. Şekil 4.15'te nafta debutanizer Aspen Hysys de tasarım bölümü gösterilmiştir. Tablo 4.5'te ham petrol nafta debutanizer kolonunun çalışma parametreleri verilmiştir.



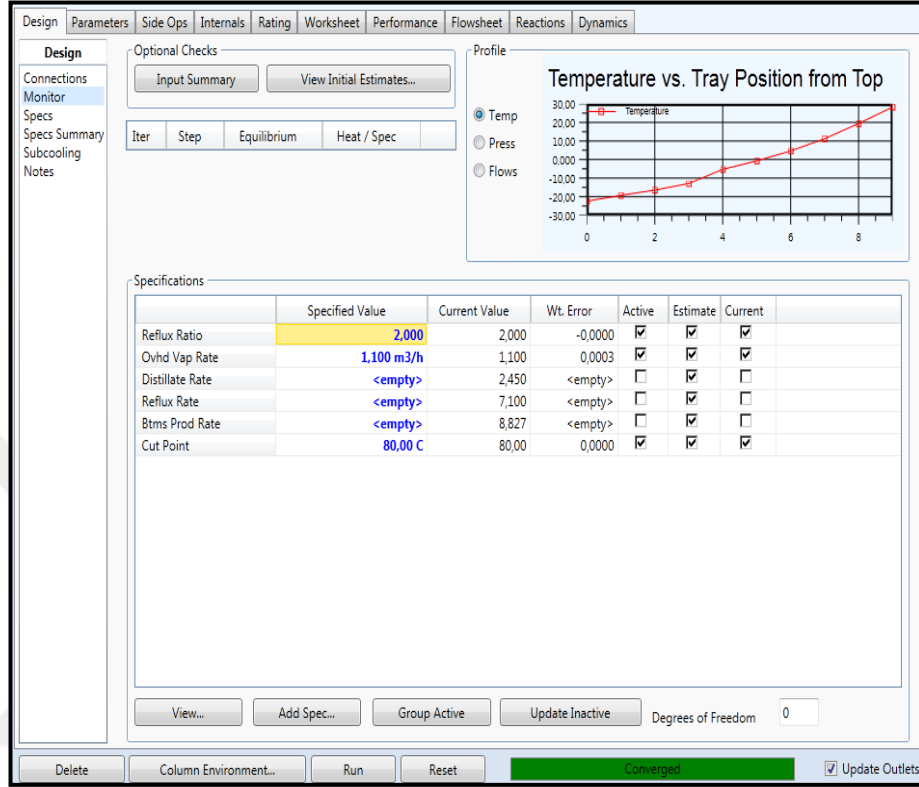
Şekil 4.15. Nafta debutanizer Aspen Hysys de tasarım bölümü

Tablo 4.5. Ham petrol nafta debutanizer kolonunun çalışma parametresi

Özellikler	Birimler	LPG+Hafif Nafta	Nafta Debutanizer Off Gaz	Hafif Nafta Tank	LPG Tank
Sıcaklık	$^{\circ}C$	58,2	48,0	113,4	48,0
Basınç	$kPa$	98,0	80,0	120,0	80,0
Kütleli Debi	$kg/s$	8821	945,8	5545	2329
Hacimsel Debi	$m^3/s$	12,3	1,1	8,8	2,5

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi nafta debutanizer kolonunda ticari rafinerisinden alınan veriler distilasyon kolonunda ve nafta splitter kolonunda olduğu gibi Aspen Hysys debutanizer kolonu monitör bölümünde veriler girilerek çalıştırılmıştır. LPG nafta debutanizer kolonundan  $2,5 m^3/s$  debiyle çıkarken, hafif nafta  $8,8 m^3/s$  debiyle

çıkılmaktadır. Ticari rafinerinin değerleri ile Aspen Hysys simülasyon programının vermiş olduğu değerlere bakıldığında sonuçların birbiri ile uyduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16. Nafta debutanizer Aspen Hysys de çalışma koşulları

## 4.2. Harman Petrol Aspen Hysys Simülasyonu

Bu tez çalışmasında Kerkük ham petrol simülasyonuna ek olarak seçilen beş tane ham petrol karıştırılarak harman petrol haline getirilmiş ve Aspen Hysys simülasyonu yapılmıştır. Bu harman petrol Kerkük, Alaska, Azeri Hafif, Basra Ağır ve Brent ham petrolerinden oluşturulmuştur. Bu ham petrolerin kimyasal içeriği ve TBP değerleri sırasıyla Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir. Harman simülasyonu yapılırken Kerkük için yapılan simülasyon parametreleri ve ekipmanlar sabit tutulmuştur.

Tablo 4.6. Ham petrolerin kimyasal içeriği

Ham Petrol İçeriği		Kerkük Petrol	Alaska Petrol	Azeri Hafif Petrol	Basra Ağır Petrol	Brent Petrol
Metan	%at.	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Etan		0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
Propan		0,22	0,18	0,20	0,16	0,54
I-Bütan		0,25	0,45	0,16	0,12	0,29
n-Bütan		0,89	1,80	0,56	0,59	1,47
I-Pentan		1,04	0,99	0,50	0,56	0,82
n-Pentan		1,41	1,42	0,65	0,85	1,54
Siklopentan		0,05	0,17	0,08	0,04	0,19
C6 Parafin		3,39	2,11	1,40	1,91	2,49
C6 Naften		0,53	1,37	0,87	0,33	1,38
Benzen		0,03	0,34	0,09	0,06	0,38
Sülfür		2,24	0,96	0,14	4,12	0,40
Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	853,40	865,20	848,40	911,10	836,90
%API		34,20	32,00	35,20	23,70	37,50

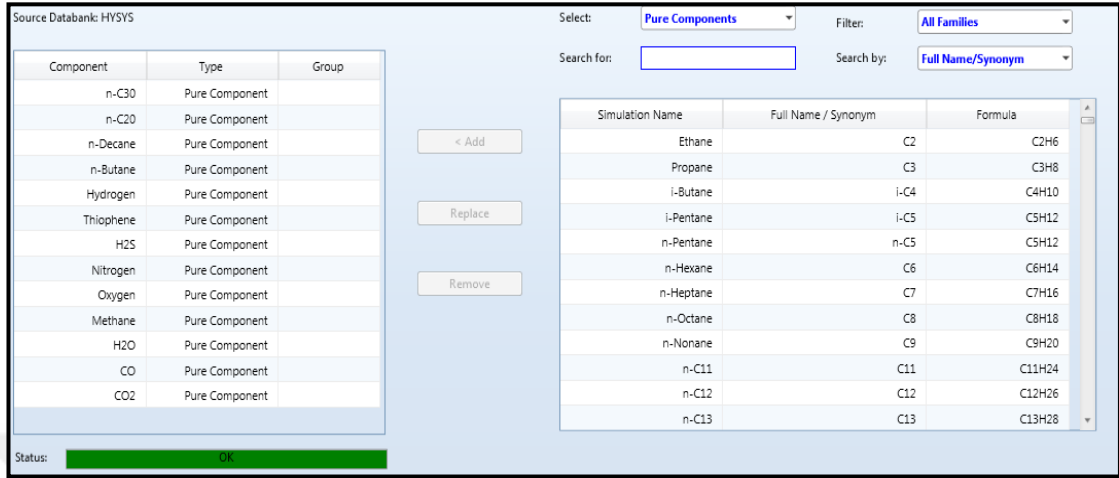
Tablo 4.7. Ham petrolerin TBP değerleri

Ham Petrollerin TBP Değerleri		Kerkük Petrol	Alaska Petrol	Azeri Hafif Petrol	Basra Ağır Petrol	Brent Petrol
Gazlar-C4	%at.	1,39	2,45	1,01	0,91	2,39
Hafif Bileşenler-149°C		18,08	17,80	12,59	10,78	19,18
Kerosin 149 - 232°C		15,26	13,20	14,10	10,97	14,37
Gas Oil 232 - 369°C		23,49	23,35	30,32	19,64	25,46
Vakum Gas Oil 369°C - 550°C		24,35	25,15	28,90	27,65	26,54
Residue 550°C +		17,42	18,05	13,08	30,06	12,06

### 4.3. Ham Petrol Dizel Desülfürizasyon Ünitesinin Aspen Hysys Programında Tasarımı

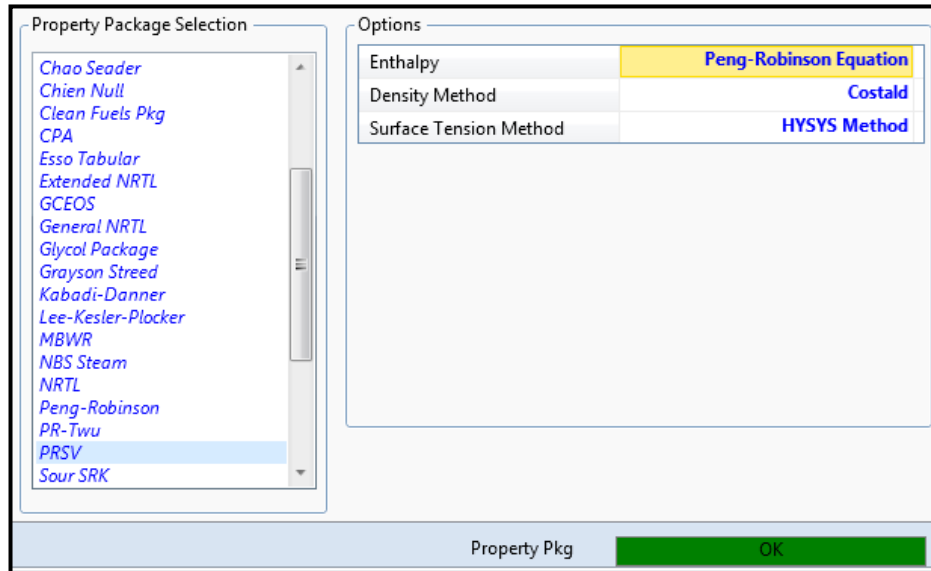
Aspen Hysys (V9) simülasyon programında simülasyon dosyası oluşturularak ham petrol distilasyon ünitesinden farklı olarak n-C30, n-C20, n-Dekan, n-Bütan,

hidrojen, tiyofen, hidrojen sülfür, nitrojen, oksijen, metan bileşenleri seçilerek Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Ağır Dizel desülfürizasyon ünitesi için bileşenlerin seçimi

Ağır dizel desülfürizasyon ünitesi için Aspen Hysys programında PRSV hal denklemi seçilerek Şekil 4.18’de gösterilmiştir. PRSV hal denklemi Peng-Robinson hal denkleminin geliştirilmiş halidir. Saf bileşenlerin ve karışımların buhar basıncını daha iyi açıklamakla beraber Peng-Robinson hal denkleminin ideal olmayan sistemlere uygulanabilirliğini artırır [52].



Şekil 4.18. PRSV seçimi

Ağır dizel desülfürizasyon ünitesi için Aspen Hysys programına iki ana reaksiyon tanımlanmıştır. Şekil 4.19’da gösterilen ilk reaksiyon dizel desülfürizasyon

reaksiyonudur. Burada tiyofen ve hidrojen reaksiyona girerek bütan ve hidrojen sülfür oluşmaktadır [53]. Stokiyometrik oranları sırasıyla -1, -4, 1 ve 1 'dir. Ağır dizel desülfürizasyon reaksiyonu %80 verim ile çalıştırılmıştır.

The screenshot shows the Stoichiometry Info window for a reaction. The main table lists the components and their stoichiometric coefficients:

Component	Mole Weight	Stoich Coeff
Thiophene	84,136	-1,000
Hydrogen	2,016	-4,000
n-Butane	58,124	1,000
H2S	34,076	1,000

Below the table, the Balance Error is 0,00000 and the Reaction Heat (25 C) is -2,6e+05 kJ/kgmole. The Basis section shows the Base Component as Thiophene, Rxn Phase as Overall, Co as 80,00, and C1 and C2 as <empty>. The conversion formula is given as Conversion (%) = Co + C1\*T + C2\*T^2, where T is in Kelvin.

Şekil 4.19. Dizel desülfürizasyon reaksiyonu

Şekil 4.20' de gösterilen ikinci reaksiyon ise dizel dönüşüm reaksiyonudur. Burada n-30 ve hidrojen reaksiyona girerek, n-C20 ve n-Dekan oluşmaktadır. Stokiyometrik oranları sırasıyla -1, -1, 1 ve 1 'dir. Dizel dönüşüm oranı %70 verim ile çalıştırılmıştır.

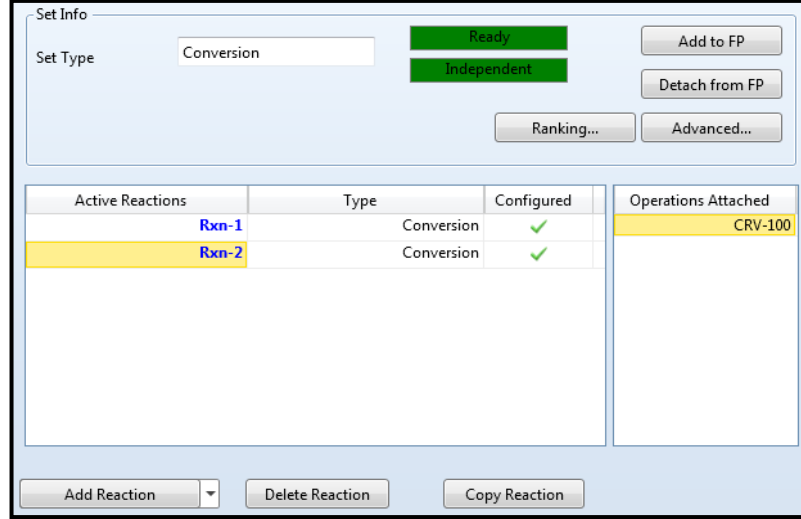
The screenshot shows the Stoichiometry Info window for a reaction. The main table lists the components and their stoichiometric coefficients:

Component	Mole Weight	Stoich Coeff
n-C30	422,799	-1,000
Hydrogen	2,016	-1,000
n-C20	282,540	1,000
n-Decane	142,285	1,000

Below the table, the Balance Error is 0,00000 and the Reaction Heat (25 C) is -4,2e+04 kJ/kgmole. The Basis section shows the Base Component as n-C30, Rxn Phase as Overall, Co as 70,00, and C1 and C2 as <empty>. The conversion formula is given as Conversion (%) = Co + C1\*T + C2\*T^2, where T is in Kelvin.

Şekil 4.20. Dizel dönüşüm reaksiyonu

Ağır dizel desülfürizasyon reaksiyonu ve dizel dönüşüm reaksiyonu Aspen Hysys programında girildikten sonra reaksiyon ana ekranında dönüşüm reaksiyonlarının çalıştığı Şekil 4.21' de gözlemlenmiştir.



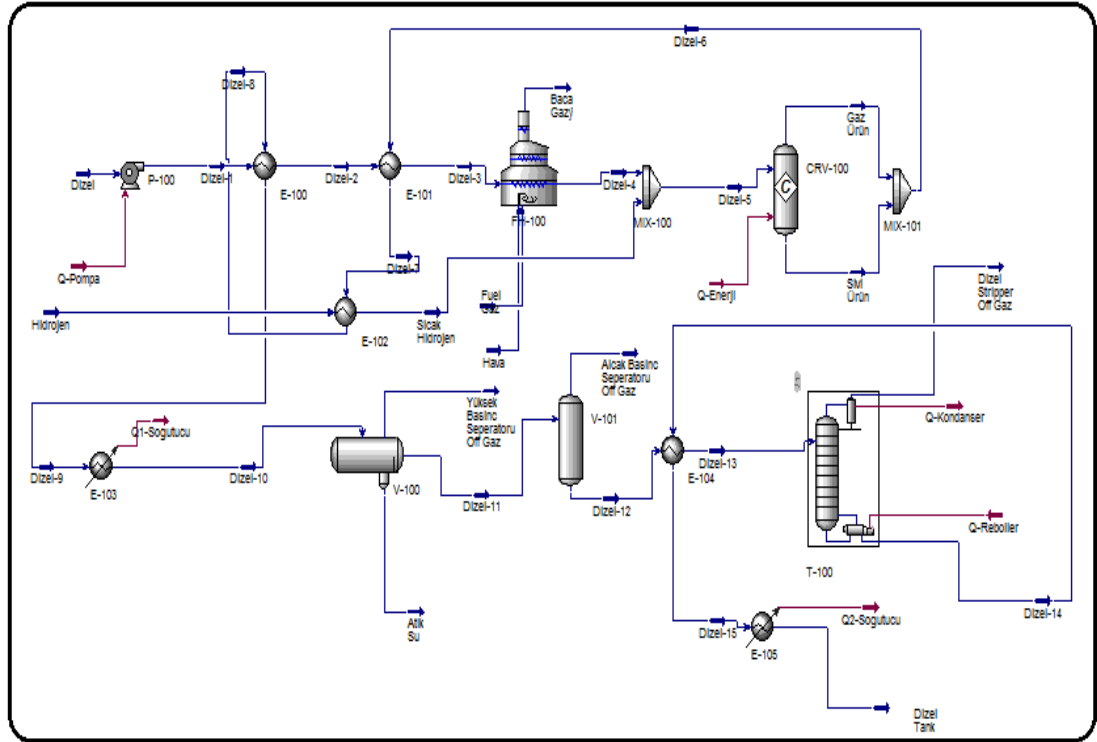
Şekil 4.21. Aspen Hysys de reaksiyon seçim ekranı

Ağır dizel ürününü kükürttten ayırmak için veriler Aspen Hysys simülasyon programına girildikten sonra simülasyon bölümüne geçilmiştir. Dizel desülfürizasyon simülasyonunda 4 adet ısıtıcı, fırın, mikser, reaktör, 2 adet soğutucu, yüksek basınç seperatörü, alçak basınç seperatörü ve stripper kolonu bulunmaktadır.

İlk olarak; 60°C sıcaklık, 294,2 kPa basınç ve 20,83 m<sup>3</sup>/s hacimsel debi ile dizel beslenmiştir. Dizel pompa yardımıyla 294,2 kPa basınçtan 6080 kPa basınca çıkarılmıştır. Birinci ısı değiştiricisine giren dizel özellikleri 60,6 °C sıcaklık ve 6080 kPa basınçta iken, reaktörden çıkan dizel (Dizel-8) ile ısıtılırken çıkış özellikleri 221°C sıcaklık ve 6080 kPa basınç olarak gözlemlenmiş ve ikinci ısı değiştiriciye gönderilmiştir. İkinci ısı değiştirici yine reaktörden çıkan dizel (Dizel-6) ile ısıtılırken çıkış özellikleri 310°C sıcaklık ve 5980 kPa basınçla fırına gönderilmiştir. Fırında dizelin sıcaklığı 380°C'ye çıkarılmıştır. Reaksiyona besleme için 90°C sıcaklık, 6030 kPa basınç ve 5,21 m<sup>3</sup>/s hacimsel akış hızıyla hidrojenin sıcaklığı yine 3. Isı değiştiricisinde reaksiyon çıkışındaki dizel (Dizel-7) ile ısıtarak 160°C' ye çıkarılmıştır. Isıman hidrojen ile fırından çıkan dizel mikserde karıştırarak reaktöre beslenmiştir. Reaktör çıkışında sıcaklığı 400°C olan gaz ve sıvı dizel tekrar mikserde karıştırarak giren ürünlerin sıcaklığını arttırmak için ısı değiştirici ekipmanlarına gönderilmiştir. Isı değiştirici ekipmanlarında belirli bir sıcaklığını kaybeden dizel soğutucuya gönderilerek 40°C sıcaklığa ve 5590 kPa basınca düşürülmüştür. Buradan yüksek basınç seperatörüne giren dizel 40°C sıcaklık ve 5590 kPa basınçtan 41,86°C sıcaklık ve 490,3 kPa basınca getirilerek alçak basınç seperatörüne



gönderilmiştir. Dizel alçak basınç seperatöründe 41,94°C ve 372,7 kPa basınç çıkış özellikleri gözlemlenmiştir. Yüksek ve alçak basınç seperatörlerinin amacı reaktörde oluşan hidrojen sülfür ve istenmeyen diğer bileşenlerin atılmasını sağlamaktır. Sıcaklığı düşük halde olan dizel ürününü ısı değiştiriciye göndererek stripper kolonundan çıkan dizel (Dizel-14) ile 41,94 °C sıcaklık 372,7 kPa basınçtan 150°C sıcaklık ve 322,7 basınca özelliklerine getirilmiştir. Stripper kolonunun 280°C sıcaklık ve 165,5 kPa basınç ile dipten çıkan dizel önce stripper kolonuna girecek olan dizeli ısıttıktan sonra soğutucuya girmektedir. Dizel soğutucuda 50°C sıcaklığa kadar soğutulduktan sonra tanka gönderilmiştir. Şekil 4.22’de Aspen Hysys de dizel desülfürizasyon ünitesi proses akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Aspen Hysys de dizel desülfürizasyon ünitesi proses akım şeması

Dizel desülfürizasyon ünitesinin çalışma parametreleri aşağıdaki Tablo 4.8’den Tablo 4.11 ‘e kadar gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Desülfürizasyon ünitesi fırın çalışma parametresi

<b>FIRIN ÇALIŞMA PARAMETRELERİ</b>						
<b>Özellikler</b>	<b>Birimler</b>	<b>Dizel-3</b>	<b>Fuel Gaz</b>	<b>Hava</b>	<b>Baca Gazı</b>	<b>Dizel-4</b>
<b>Sıcaklık</b>	$^{\circ}C$	310,0	25,0	25,0	477,1	380,0
<b>Basınç</b>	$kPa$	5980,1	100,0	100,0	100,0	5980,1
<b>Kütleli Debi</b>	$kg/s$	17010,0	140,7	1801,2	1941,8	17010,0
<b>Hacimsel Debi</b>	$m^3/s$	20,8	0,2	2,1	2,3	20,8

Tablo 4.9. Desülfürizasyon ünitesi reaktör çalışma parametresi

<b>REAKTÖR ÇALIŞMA PARAMETRELERİ</b>					
<b>Özellikler</b>	<b>Birimler</b>	<b>Dizel-5</b>	<b>Gaz Dizel</b>	<b>Sıvı Dizel</b>	<b>Dizel-6</b>
<b>Sıcaklık</b>	$^{\circ}C$	358,6	400,0	400,0	400,0
<b>Basınç</b>	$kPa$	5980,0	5980,0	5980,0	5980,0
<b>Kütleli Debi</b>	$kg/s$	17373,9	5618,1	11756,1	17374,2
<b>Hacimsel Debi</b>	$m^3/s$	26,0	10,8	15,1	25,9

Tablo 4.10. Desülfürizasyon ünitesi yüksek basınç seperatörü çalışma parametresi

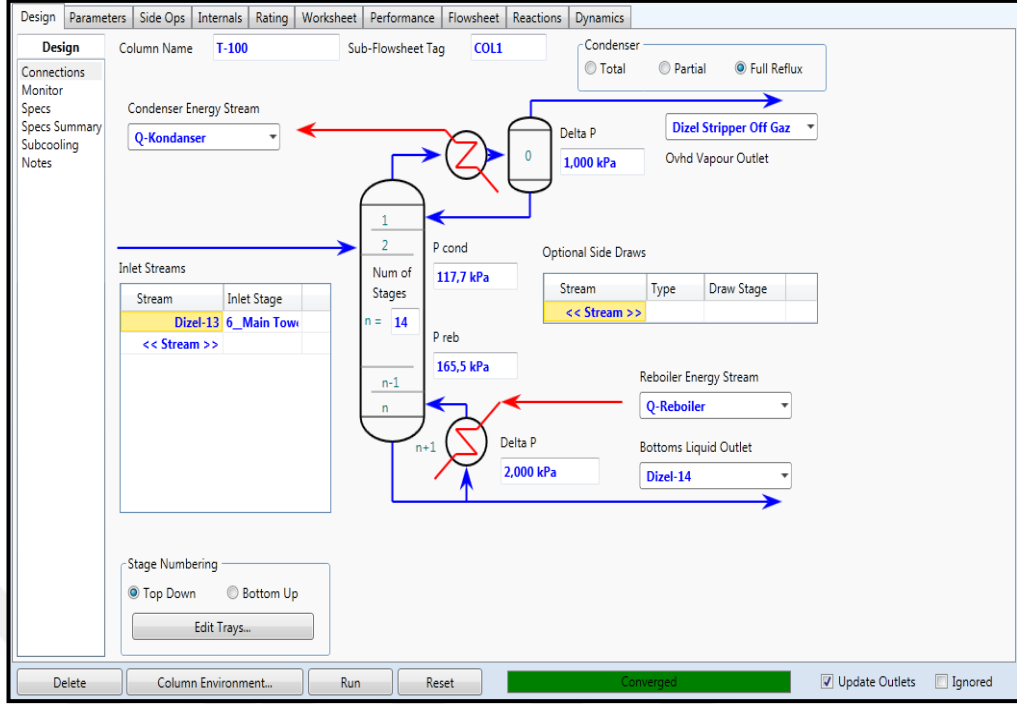
<b>YÜKSEK BASINÇ SEPERATORU ÇALIŞMA PARAMETRELERİ</b>					
<b>Özellikler</b>	<b>Birimler</b>	<b>Dizel-10</b>	<b>Atık Su</b>	<b>Yüksek Basınc Seperatoru Off Gaz</b>	<b>Dizel-11</b>
<b>Sıcaklık</b>	$^{\circ}C$	40,0	41,9	41,9	41,9
<b>Basınç</b>	$kPa$	5589,8	490,3	490,3	490,3
<b>Kütleli Debi</b>	$kg/s$	17374,2	0,0	582,3	16791,9
<b>Hacimsel Debi</b>	$m^3/s$	25,9	0,0	4,4	21,5

Tablo 4.11. Desülfürizasyon ünitesi alçak basınç seperatörü çalışma parametresi

<b>ALÇAK BASINÇ SEPERATORU ÇALIŞMA PARAMETRELERİ</b>				
<b>Özellikler</b>	<b>Birimler</b>	<b>Dizel-11</b>	<b>Alçak Basınç Seperatoru Off Gaz</b>	<b>Dizel-12</b>
<b>Sıcaklık</b>	<i>°C</i>	41,9	41,9	41,9
<b>Basınç</b>	<i>kPa</i>	490,3	372,7	372,7
<b>Kütleli Debi</b>	<i>kg/s</i>	16791,9	0,2	16791,7
<b>Hacimsel Debi</b>	<i>m<sup>3</sup>/s</i>	21,5	0,0	21,5

#### 4.3.1. Dizel stripper kolonu

Alçak basınç seperatöründen çıkan dizel ısı değiştirici yardımıyla sıcaklığı yükseltildikten sonra dizel stripper kolonuna girmektedir. Bu kolonun amacı dizel içerisindeki kükürt ve kükürt bileşiklerinin temizlenmesini sağlamaktır [54]. Dizel stripper kolonu 14 tepsiden oluşmaktadır. Dizel stripper kolonuna 150°C sıcaklık ve 322,7 kPa basınçla 6. Tepsiden beslenmektedir. Bu kolonda steam yerine reboiler kullanılmıştır. Dizel stripper kolonunun çalışma aralığı tepe basıncı 117,7 kPa iken dip basıncı 165,5 kPa olarak belirlenmiştir. Şekil 4.23'te dizel stripper Aspen Hysys de tasarım bölümü gösterilmiştir. Kolon tepeden sour gaz olarak dizel içerisindeki hidrojen, hidrojen sülfür, kükürt gibi istenmeyen bileşenler giderilirken, kolonun dibinden ise kükürttan arındırılmış dizel elde edilmektedir. Tablo 4.12' de dizel stripper kolonunun çalışma parametresi gösterilmiştir.

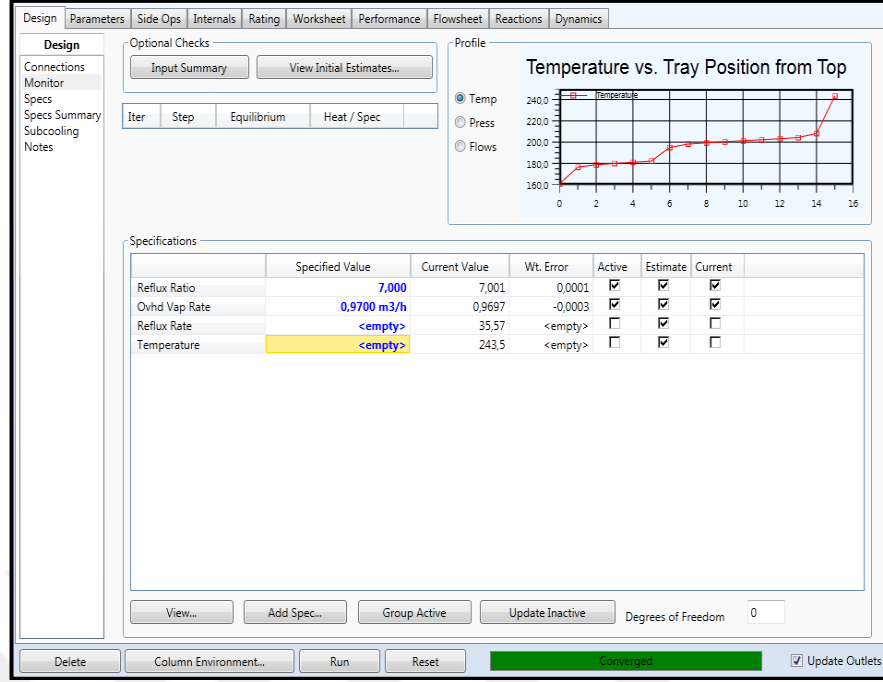


Şekil 4.23. Dizel stripper Aspen Hysys de tasarım bölümü

Tablo 4.12. Desülfürizasyon ünitesi dizel stripper çalışma parametreleri

STRİPPER ÇALIŞMA PARAMETRELERİ				
Özellikler	Birimler	Dizel-13	Dizel Stripper Off Gaz	Dizel-14
Sıcaklık	$^{\circ}C$	150,0	160,9	243,5
Basınç	$kPa$	322,7	117,7	165,5
Kütleli Debi	$kg/s$	16791,7	711,3	16080,5
Hacimsel Debi	$m^3/s$	21,5	1,0	20,8

Şekil 4.24'te dizel stripper kolonunda ticari rafinerinin verileri Aspen Hysys programının monitör bölümünde girilerek simülasyon çalıştırılmıştır. Stripper sour gaz  $0,97 m^3/s$  debiyle çıkarken, elde edilen dizel  $20,81 m^3/s$  debiyle çıkmaktadır. Aspen Hysys simülasyon programının verdiği değerlere bakıldığında ticari rafinerinin değerleri ile uyduğu gözlemlenmiştir



Şekil 4.24. Ağır Dizel stripper Aspen Hysys de çalışma koşulları

Bu bölümde ağır dizel desülfürizasyon ünitesinin simülasyon çalışma parametreleri ve simülasyonun nasıl yapıldığı ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Diğer ürünlerin(LPG, hafif nafta, ağır nafta, kerosin ve hafif dizel) desülfürizasyon simülasyonları ise aynı akış şeması üzerinde uygun çalışma parametreleri belirlenerek yapılmıştır.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

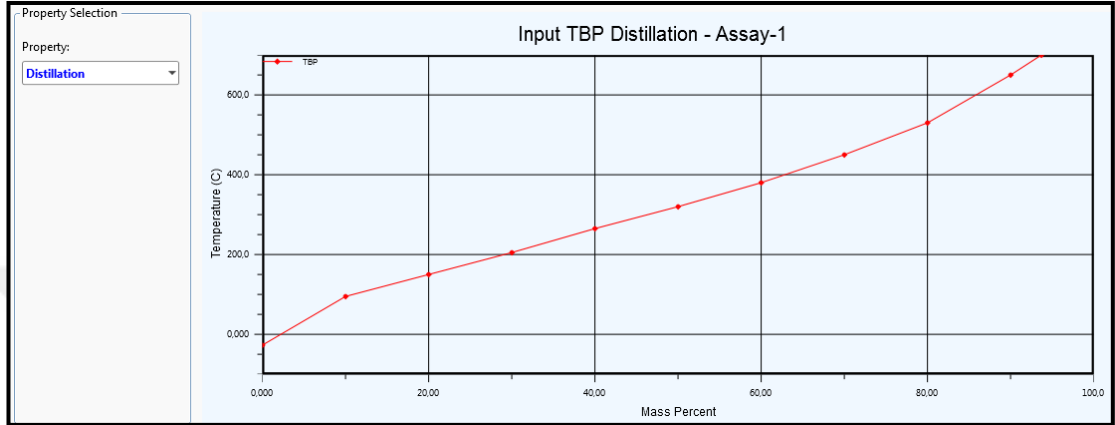
### 5.1. Ham Petrol Distilasyon Ünitesinin Simülasyon Sonuçları

Ticari rafineriden ham petrol distilasyonu için alınan veriler Aspen Hysys programına girilerek simülasyon çalıştırılmıştır. Ticari rafineri ve Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Ticari rafineride kullanılan verilerin Aspen Hysys simülasyon programına girildiğinde programın başarıyla çalıştığı gözlemlenmiştir.

Tablo 5.1. Ticari rafineri ham petrol distilasyonu ve Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu

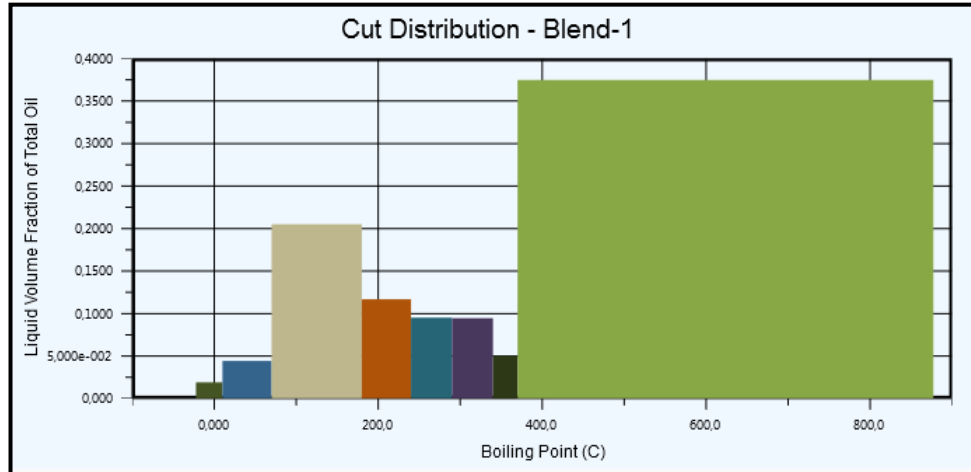
Özellikler		Birimler	Ticari Rafineri	Aspen Hysys
Ham Petrol Başlangıç	Sıcaklık	$^{\circ}C$	25	25
	Basınç	$kPa$	101,3	101,3
	Hacimsel Debi	$m^3/s$	208,3	208,3
Ham Petrol Distilasyona Giriş	Sıcaklık	$^{\circ}C$	338	338
	Basınç	$kPa$	245	245
	Hacimsel Debi	$m^3/s$	207,9	208,1
LPG	Hacimsel Debi	$m^3/s$	4,5	2,9
Hafif Nafta			7,8	4,9
Ağır Nafta			28,1	29,4
Kerosin			17,8	20,9
Hafif Dizel			32,8	30,9
Ağır Dizel			22,7	20,8
Resude			73,7	75,5

Aspen Hysys simülasyon programında distilasyon metodu olarak TBP distilasyon seçilmiştir. Bu distilasyon, laboratuvarında elde edilen sonuçlar ticari rafinerideki gerçek distilasyon sonuçlarına yakın olduğundan sıkça kullanılan bir yöntemdir. Şekil 5.1’de Aspen Hysys simülasyon sonucuna göre elde edilen Kerkük ham petrolünün TBP Distilasyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Distilasyon kolonunun TBP grafiği

Aspen Hysys'nin önemli bir avantajı da girilen verilere göre ham petrolden elde edilebilecek ürünlerin kaynama noktası aralıklarını tahmin ederek Şekil 5.2'deki gibi bir ürün kesim dağılım tablosu oluşturmasıdır.



Şekil 5.2. Ürün kesim dağılımı

### 5.1.1. Ham petrol sıcaklık farklılıklarına göre karşılaştırmalar

Ham petrol distilasyon kolonuna ham petrol 320°C ve 370°C sıcaklıklar arasında beslenebilmektedir. Buradaki çalışma ham petrolün distilasyon kolonuna giren

sıcaklık farklılıklarına göre ürünler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Burada nafta, kerosin, hafif dizel, ağır dizel ve resude ürünlerinin distilasyona giren farklı sıcaklıklar (328, 338, 348, 358 ve 368°C) arasındaki çıkış sıcaklık ve kütleli debi özellikler arasında farklılıklar gözlemlenmiştir. Distilasyon kolonu çalışma basıncı 245 kPa olarak her sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Kütleli debilerdeki değişim Tablo 5.2-5.6’da yüzde değişim olarak gösterilmiştir.

Distilasyona giren ham petroldeki sıcaklık artışı, elde edilen nafta ürünü çıkış sıcaklığında önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Tablo 5.2’de nafta ürününün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu gösterilmiştir. Sıcaklıktaki artış kütleli debi düşüşüne sebep olmuş elde edilen üründe azalma göstermiştir.

Tablo 5.2. Nafta ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu

Ürün	Çıkış Özellikleri	Birimler	Distilasyona Giren Ham Petrol Sıcaklık(°C)				
			328	338	348	358	368
Nafta	Sıcaklık	°C	84,3	84,3	84,6	84,6	84,6
	Kütleli Debi	kg/s	30800,0	30774,6	30749,0	30730,8	30715,2
	Yüzde Değişim	%	0,00	-0,08	-0,17	-0,23	-0,28

Distilasyona giren ham petroldeki sıcaklık artışı, elde edilen çıkış kerosin ürünü üzerinde sıcaklık artışına neden olmuştur. Tablo 5.3’te kerosin ürününün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu gösterilmiştir. Çıkış sıcaklık artışı kütleli debi artışına sebep olmuş olup elde edilen ürün artışını göstermiştir. Elde edilen ürün sıcaklık artışı aynı zamanda ünite içinde kullanılan ısı değiştiricilerinde de verim artışına sebep olmaktadır.

Tablo 5.3. Kerosin ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu

Ürünler	Çıkış Özellikleri	Birimler	Distilasyona Giren Ham Petrol Sıcaklık(°C)				
			328	338	348	358	368
Kerosin	Sıcaklık	°C	157,9	160,4	162,7	164,9	167,0
	Kütleli Debi	kg/s	15464,8	15472,5	15480,6	15487,5	15494,0
	Yüzde Değişim	%	0,00	0,05	0,10	0,15	0,19



Distilasyona giren ham petroldeki sıcaklık artışı, elde edilen çıkış hafif dizel ürünü üzerinde sıcaklık artışına neden olmuştur. Tablo 5.4'te hafif dizel ürününün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu gösterilmiştir. Çıkış sıcaklık artışı kütleli debi artışına sebep olmuş olup elde edilen ürün artışını göstermiştir. Bu durumda hafif dizel için verimli çalışma sıcaklığını maksimum 368°C olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen ürün sıcaklık artışı aynı zamanda ünite içinde kullanılan ısı değiştiricilerinde de verim artışına sebep olmaktadır.

Tablo 5.4. Hafif dizel ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu

Ürünler	Çıkış Özellikleri	Birimler	Distilasyona Giren Ham Petrol Sıcaklık(°C)				
			328	338	348	358	368
Hafif Dizel	Sıcaklık	°C	136,2	140,5	144,5	148,0	151,2
	Kütleli Debi	kg/s	24971,5	24975,5	24980,2	24982,7	24985,2
	Yüzde Değişim	%	0,00	0,02	0,03	0,04	0,05

Distilasyona giren ham petroldeki sıcaklık artışı, elde edilen çıkış ağır dizel ürünü üzerinde sıcaklık artışına neden olmuştur. Tablo 5.5'te ağır dizel ürününün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu gösterilmiştir. Fakat tabloda gözlemlendiği gibi sıcaklık artışı olmasına rağmen kütleli debi de azalma gözlemlenmiştir. Bu durumda ağır dizel için verimli çalışma sıcaklığını maksimum 328°C olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen ürün sıcaklık artışı aynı zamanda ünite içinde kullanılan ısı değiştiricilerinde de verim artışına sebep olmaktadır.

Tablo 5.5. Ağır dizel ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu

Ürünler	Çıkış Özellikleri	Birimler	Distilasyona Giren Ham Petrol Sıcaklık(°C)				
			328	338	348	358	368
Ağır Dizel	Sıcaklık	°C	159,9	164,3	168,8	173,2	177,3
	Kütleli Debi	kg/s	18149,8	18085,0	18053,1	18036,6	18027,6
	Yüzde Değişim	%	0,00	-0,36	-0,54	-0,63	-0,68

Distilasyona giren ham petroldeki sıcaklık artışı, elde edilen çıkış ağır resude ürünü üzerinde sıcaklık artışına neden olmuştur. Tablo 5.6'da resude ürününün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu gösterilmiştir. Çıkış sıcaklık artışı 368°C sıcaklığa kadar kütleli debi artışına sebep olmuş olup elde edilen ürün artışını göstermiştir.

Tablo 5.6. Resude ürünün farklı sıcaklıklara göre sonuç tablosu

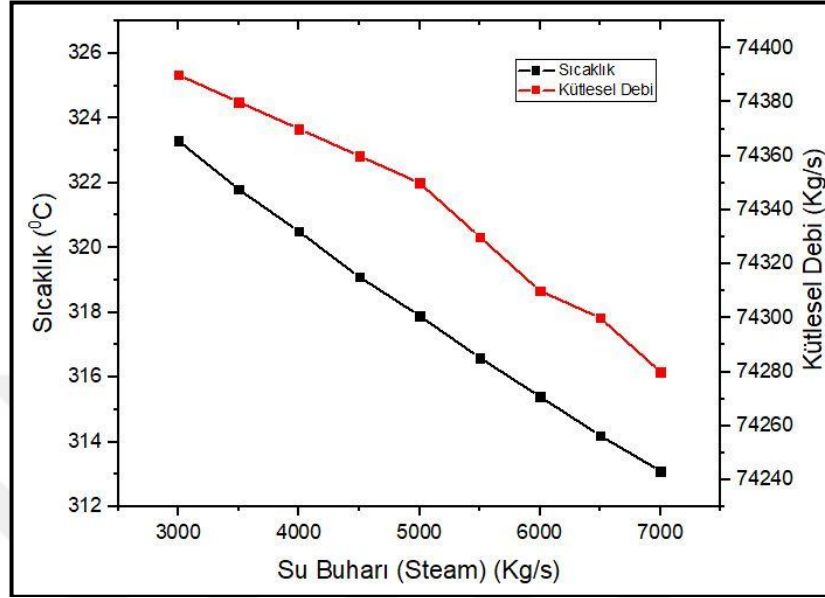
Ürünler	Çıkış Özellikleri	Birimler	Distilasyona Giren Ham Petrol Sıcaklık(°C)				
			328	338	348	358	368
Resude	Sıcaklık	°C	309,3	317,9	325,6	332,4	338,3
	Kütleli Debi	kg/s	74286,7	74351,8	74362,0	74387,0	74400,7
	Yüzde Değişim	%	0,00	0,09	0,10	0,13	0,15

Ham petrol distilasyon kolonunun farklı sıcaklıklarda çalıştırılarak Aspen Hysys'te simülasyonu yapılmıştır. Sonuçlar yukarıdaki tablolarda verilmiştir. Bu sonuçlara göre distilasyon kolonuna giren ham petroldeki sıcaklık artışı bazı ürünlerin kütleli debilerini artırarak elde edilen ürün miktarını artırmış bazılarını ise azaltmıştır. Kerosin ve hafif dizel ürünlerinde distilasyon kolonuna giren ham petrol sıcaklığı 328 °C'den 368 °C çıkartıldığında ürünlerin kütleli debilerinde sırasıyla 29,2 ve 13,7 kg/s artış görülmüştür. Ancak diğer ürünlerin kütleli debilerinde ise azalma görülmüştür. Ayrıca distilasyon kolonuna giren ham petrol sıcaklığını arttırmak için fırında gerekli olan yakıt ihtiyacı %83,4 artmaktadır. Buna bağlı olarak distilasyon kolonundaki ham petrol sıcaklık artışı ham petrol distilasyon ünitesi için enerji bakımından verimsizliğe neden olmuştur.

### 5.1.2. Ürünlerin steam debisine bağlı değişim sonuçları

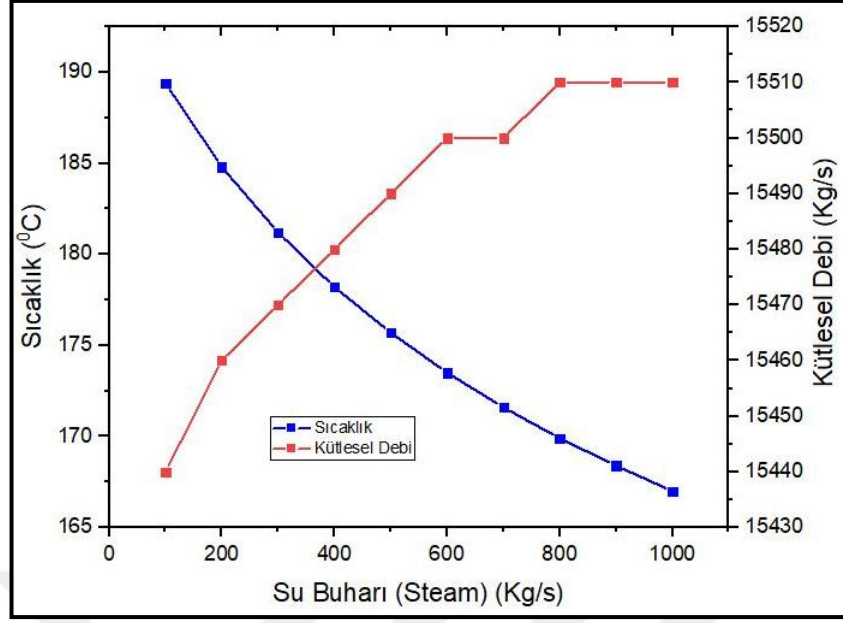
Atmosferik distilasyon kolonunun tabanından steam yani beslenen sıyırma buharları (kerosin, hafif dizel, ağır dizel steamleri) hafif bileşenleri çıkarmak ve bu bileşenleri distilasyon kolonundan aşağı doğru akışını önlemek amacıyla kullanılır. Steam kullanılmasının amacı hidrokarbonların kendi kaynama noktalarından daha düşük sıcaklıklarda buharlaşmalarını sağlamasıdır. Atmosferik distilasyon kolonunun flaş bölgesinde petrolün yaklaşık olarak %50-60'lık kısmı buharlaşır. Buharlaşmayan kısım ise kolonun sıyırma bölgesine doğru inmeye başlar. Burada petrol içinde kalan

düşük kaynama noktasına sahip distilatlar yüksek sıcaklıktaki buharla yani steam ile sıyrılır. Şekil 5.3'te görüldüğü gibi distilasyon steam miktarı arttıkça resudenin sıcaklık ve kütesel debisinde azalma görülmüştür.

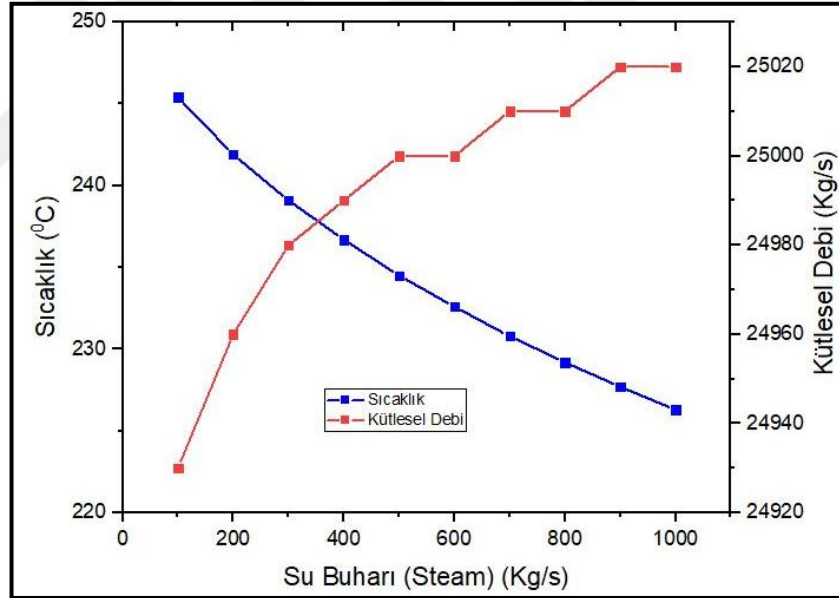


Şekil 5.3. Distilasyon steam debisine bağlı Resude sıcaklık ve kütesel debi değişim grafiği

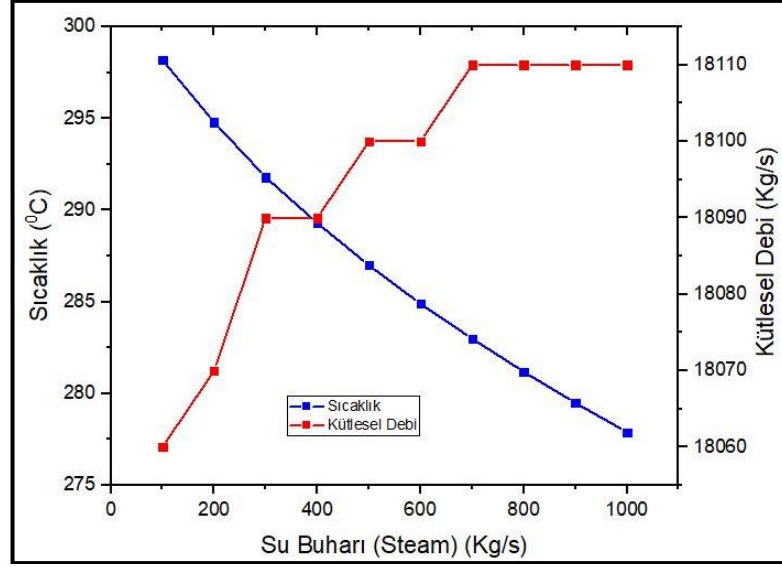
Distilat ürünleri (kerosin, hafif dizel, ağır dizel) distilasyon kolonundan yan akım olarak çekilir. Bu ürünler genellikle bitişindeki ürünlerin de çok az bir kısmını içerir. Örneğin kerosin kesimi içeriğinde bir miktar nafta ve hafif dizel bulunur. Kolondan çekilen yan distilatlar yüksek derecedeki buhar yani steam ile küçük yan sıyrıcı kolonlarından sıyrılır. Böylece düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbonlar sıyrılmış olur. Şekil 5.4 'ten Şekil 5.6'ya kadar grafiklerde yan sıyrıcılardaki steam miktarındaki değişimin distilat ürünlerinin sıcaklık ve debisine etkisi gösterilmiştir. Herbir yan distilat için buhar debisini arttırdığımızda sıcaklığın azaldığı ve distilat debilerinin genel olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 5.4. Stripper steam debisine bağlı Kerosin sıcaklık ve kütleli debi değişim grafiği



Şekil 5.5. Stripper steam debisine bağlı Hafif Dizel sıcaklık ve kütleli debi değişim grafiği



Şekil 5.6. Stripper steam debisine bağlı Ağır Dizel sıcaklık ve kütleli debi değişim grafiği

Ticari rafineri, Kerkük ham petrol ve Harman petrol distilasyonu Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma sonuçlarını Tablo 5.7’de gösterilmiştir.

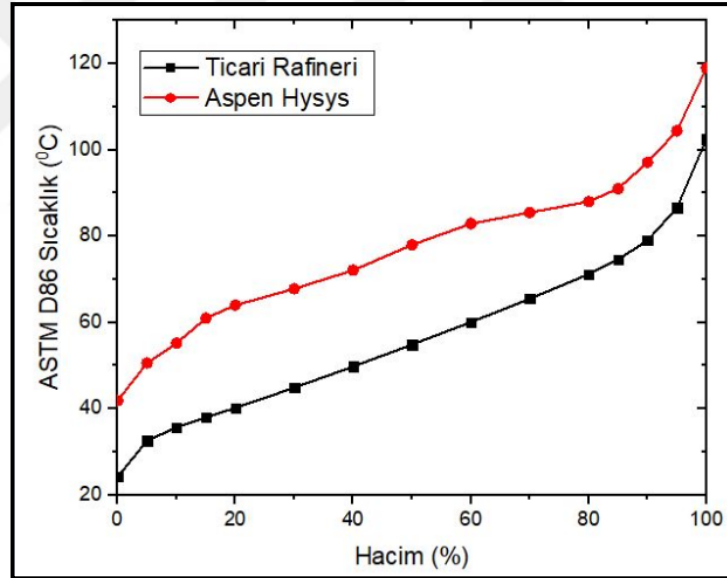
Tablo 5.7. Ticari rafineri, Kerkük ham petrol ve Harman petrol distilasyonu Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu

Özellikler		Birimler	Ticari Rafineri	Kerkük Aspen Hysys Simülasyon	Harman Aspen Hysys Simülasyon
Ham Petrol Başlangıç	Sıcaklık	$^{\circ}C$	25	25	25
	Basınç	$kPa$	101,3	101,3	101,3
	Hacimsel Debi	$m^3/s$	208,3	208,3	208,3
Ham Petrol Distilasyona Giriş	Sıcaklık	$^{\circ}C$	338	338	338
	Basınç	$kPa$	245	245	245
	Hacimsel Debi	$m^3/s$	207,9	208,1	208,1
LPG	Hacimsel Debi	$m^3/s$	4,5	2,9	0,8
Hafif Nafta			7,8	4,9	2,1
Ağır Nafta			28,1	29,4	13,8
Kerosin			17,8	20,9	50,3
Hafif Dizel			32,3	30,9	29,4
Ağır Dizel			22,7	20,8	19,3
Resude			73,7	75,5	84,4

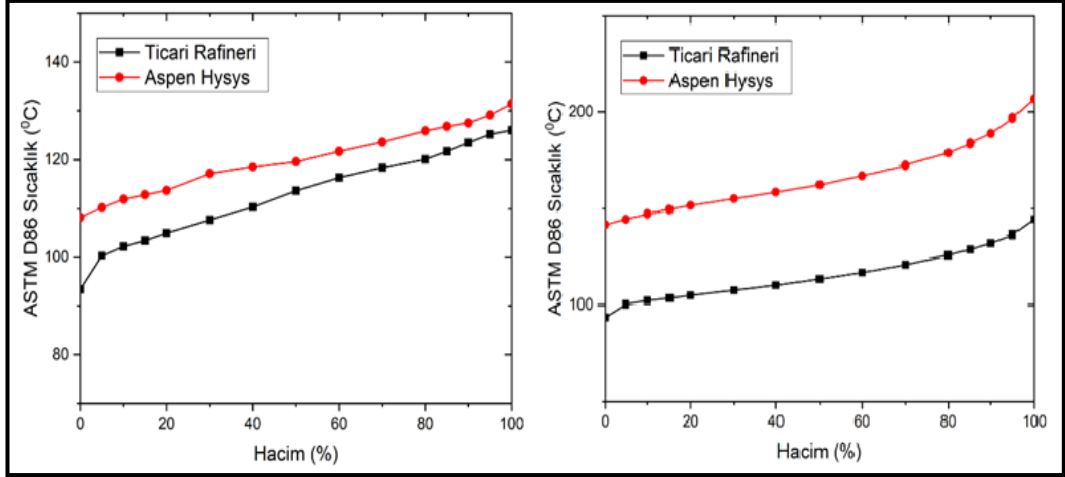
### 5.1.3. Ham petrol distilasyon ürünleri ASTM D86 sonuçları

Aspen Hysys programında simülasyon tamamlandıktan sonra Stream Analysis bölümünden her ürün için ayrı ayrı performans sonuç sekmesinden hacim yüzdesine göre ASTM D86 sıcaklık değerleri alınmıştır. Ticari rafinerinin ASTM D86 sıcaklık değerleri tüm ürünler için deneysel olarak laboratuvarında test edilerek sonuçlanmış ve bu veriler simülasyon sonuçlarının ASTM D86 sıcaklık değerleri ile karşılaştırmak üzere alınmıştır.

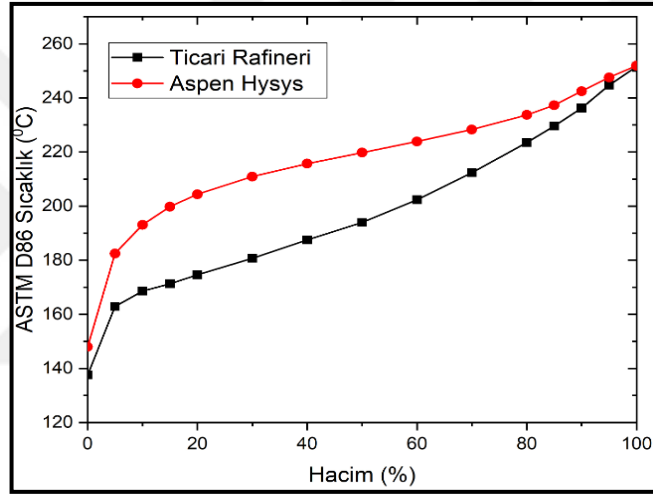
LPG, hafif nafta, ağır nafta, kerosin, hafif dizel ve ağır dizel için ticari rafineri ve Aspen. Hysys simülasyonunun yüzdelik hacim ve ASTM D86 sıcaklık grafiği Şekil 5.7'den Şekil 5.10'a kadar gösterilmiştir. Her durum için distile edilen hacim oranının sıcaklık artışıyla arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçların literatür sonuçlarıyla kıyaslandığında tutarlı olduğu görülmüştür [32].



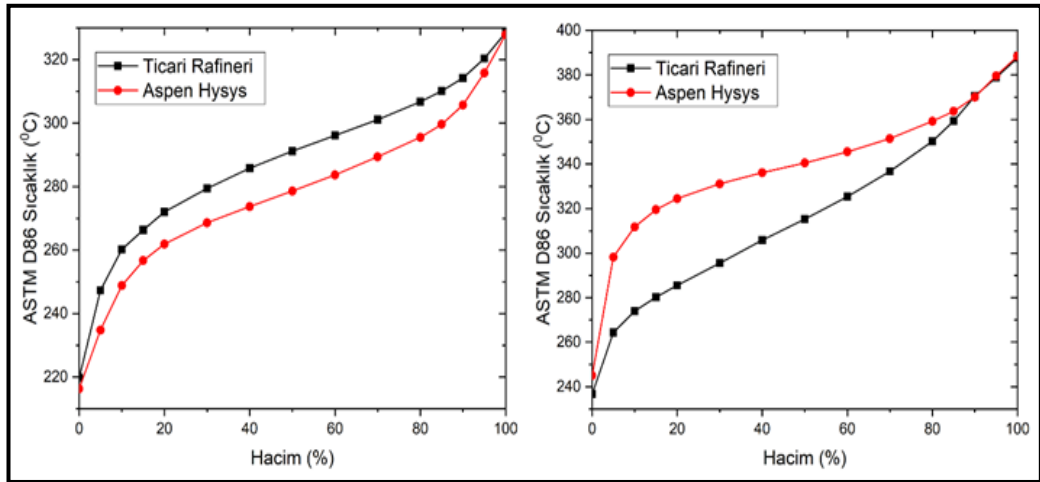
Şekil 5.7. LPG'nin simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği



Şekil 5.8. Hafif nafta ve ağır nafta'nın simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği



Şekil 5.9. Kerosin'in simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği

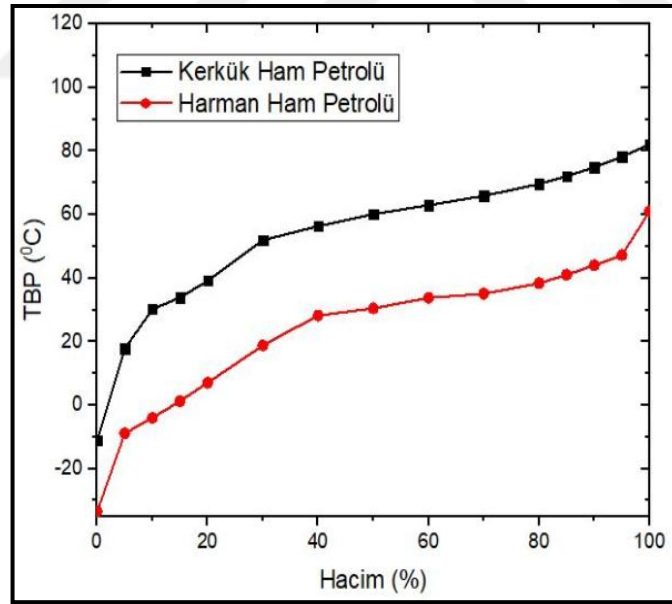


Şekil 5.10. Hafif dizel ve ağır dizel'in simülasyon ve deneysel ASTM D86 grafiği

Grafiklerden de görüldüğü gibi ASTM D86 deneysel değerleri ticari rafineri sonuçlarına göre biraz farklı çıkmıştır. LPG, hafif nafta ve ağır naftada farklılık yüksekken kerosin, hafif dizel ve ağır dizel sonuçları ticari sonuçlara biraz daha yakın çıkmıştır. Bazı grafiklerin farklı çıkmasının nedenlerinden biri gerçek rafineride uygulanan ek proseslerin veya temizleme işlemlerinin Aspen Hysys simülasyon uygulamasında kullanılmamış olmasıdır. Diğer neden ise ticari rafinerideki ürün debisi ile simülasyon sonucu oluşan ürün debisi arasında farklılık olduğundandır [33].

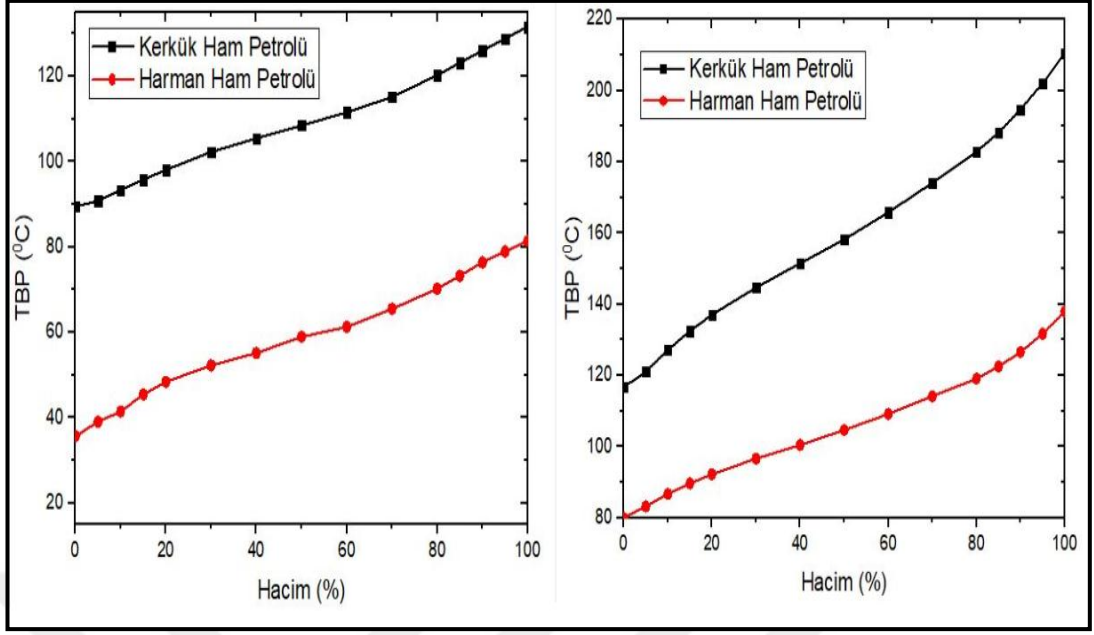
## 5.2. Harman Ham Petrol ve Kerkük Ham Petrolünün TBP Karşılaştırma Grafikleri

LPG, hafif nafta, ağır nafta, kerosin, hafif dizel ve ağır dizel için Kerkük ham petrolü ve harman ham petrolün (Kerkük, Alaska, Azeri Hafif, Basra Ağır ve Brent ham petrolü) Aspen Hysys simülasyonlarının yüzdelik hacim ve TBP sıcaklık grafiği Şekil 5.11'den Şekil 5.14'e kadar gösterilmiştir.

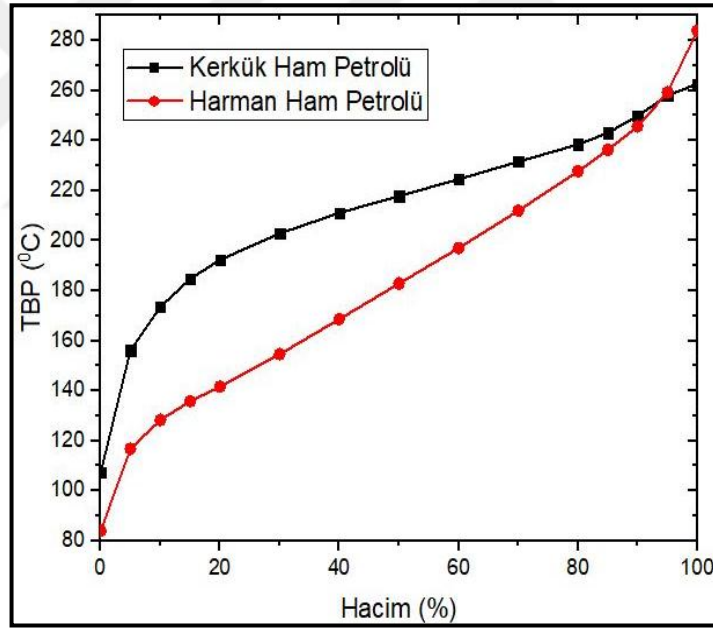


Şekil 5.11. LPG TBP karşılaştırma grafiği

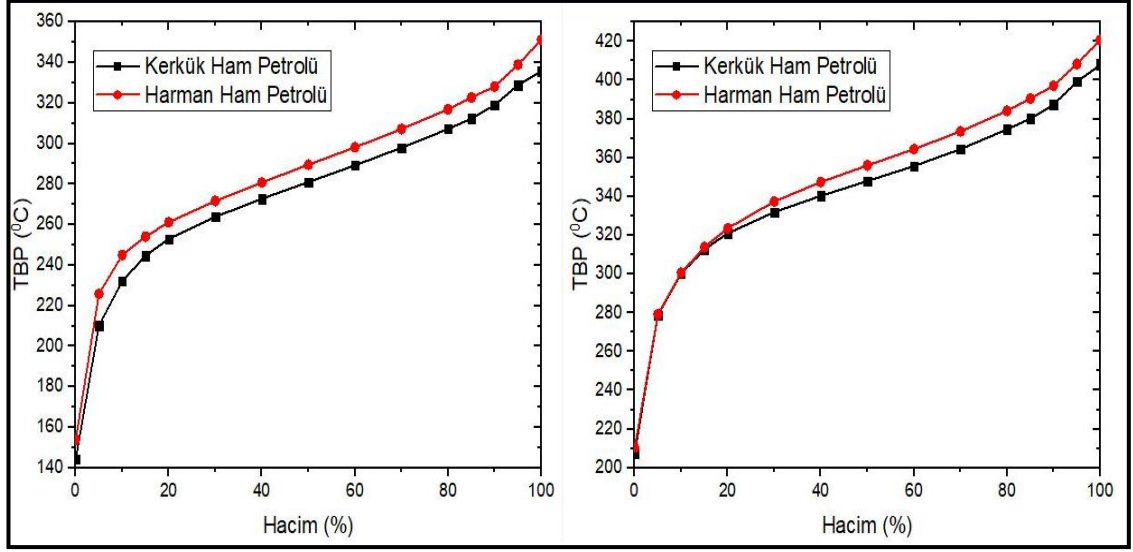




Şekil 5.12. Hafif nafta ve ağır nafta TBP karşılaştırma grafiği

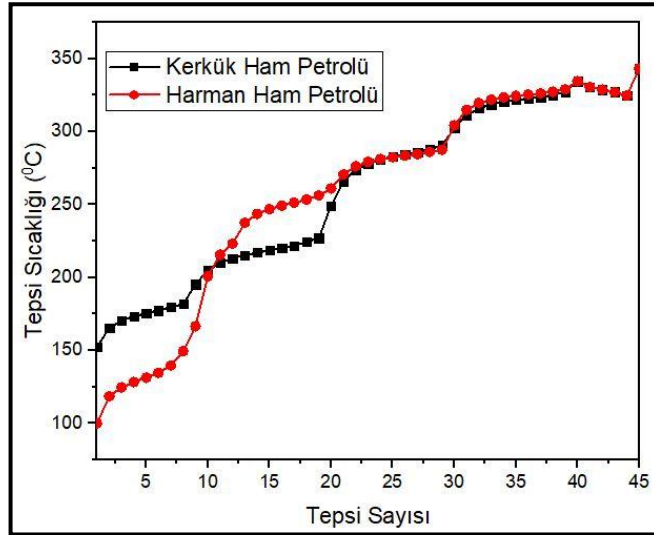


Şekil 5.13. Kerosin TBP karşılaştırma grafiği



Şekil 5.14. Hafif dizel ve ağır dizel TBP karşılaştırma grafiği

Harman petrolünü oluştururken kullanılan herbir ham petrolün içerisindeki bileşenlerin ağırlıkça yüzde fraksiyonu ve ham petrolerin TBP değerleri farklıdır. Dolayısıyla oluşturulan harman petrol ve Kerkük ham petrolü ile yapılan simülasyon sonucunda elde edilen ürünlerin TBP değerleri ve debileri de farklıdır. Bu farklılık neticesinde grafiklerde de görüldüğü gibi harman ham petrolündeki hafif ürünlerin TBP değerleri Kerkük ham petrolüne göre düşük çıkmıştır.



Şekil 5.15. Distilasyon kolonu tepsi sıcaklıkları karşılaştırma grafiği

Şekil 5.15'te harman petrolü ile Kerkük ham petrolününün tepsilere göre sıcaklıklarının karşılaştırma grafiği gösterilmiştir. Harman petrolündeki hafif

bileşenlerin TBP değerleri Kerkük ham petrolüne göre daha düşük olduğundan harman distilasyon kolonundaki tepe ürünlerin sıcaklığı daha düşük çıkmıştır. Petrollerdeki bileşenlerin kütlece yüzde fraksiyonları farklı olduğundan ise tepsi sıcaklıklarında dalgalanmalar görülmüştür.

### 5.3. Ham Petrol Ürünlerinin Desülfürizasyon Ünitesinin Simülasyon Sonuçları

#### 5.3.1. Ağır dizelin hidrojen farklılıklarına göre desülfürizasyon ünitesinin simülasyon sonuçları

Hidrodesülfürizasyon benzin, dizel, kerosen, jet yakıtı veya gaz yağı gibi kükürt içeren hidrokarbon ürünlerini kükürttten temizlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan katalitik bir kimyasal prosesdir. Ham petrol ürünlerindeki kükürdün giderilmesindeki esas amaç, otomotiv taşıtları, uçaklar, gemiler, gaz veya yağ yakma tesisleri, konut ve sanayi fırınları ve diğer yakıtların kullanımından kaynaklanan kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>) emisyonlarını azaltmaktır.

Ticari rafineriden ağır dizel desülfürizasyonu için alınan veriler Aspen Hysys programına girilerek simülasyon çalıştırılmıştır. Ticari rafineri ve Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu Tablo 5.8'de gösterilmiştir. Ticari rafineride kullanılan verilerin Aspen Hysys simülasyon programına girildiğinde programın başarıyla çalıştığı gözlemlenmiştir.

Tablo 5.8. Ticari rafineri dizel desülfürizasyon ve Aspen Hysys simülasyon karşılaştırma tablosu

Ürün	Özellikler	Birimler	Ticari Rafineri	Aspen Hysys
Dizel Başlangıç	Sıcaklık	<sup>o</sup> C	60	60
	Basınç	kPa	294,2	294,2
Dizel Tank	Sıcaklık	<sup>o</sup> C	58	50
	Basınç	kPa	164,8	165,5

Proseste hidrojen tüketimi, beslenen dizelin koklaşma eğilimine ve ürünün istenen kalitesine bağlıdır. Hidrojen/beslenen hidrokarbon oranı düşük olması hidrojenin kısmi basıncını azaltacağından koklaşmaya neden olur. Bu oranın çok fazla olması

ise gereksiz enerji kaybına sebebiyet verir. İçinde normal miktarda kükürt bulunan dizel için hidrojen/beslenen hidrokarbon oranı 0,25-0,45 olmalıdır. Bu simülasyon da 0,25-0,35-0,45 oranında sırasıyla 5,21-7,29-9,37 m<sup>3</sup>/s hacimsel akışa sahip farklı hidrojen miktarlarındaki çıkış ürünlerinin özellikleri incelenmiştir.

Reaktörde tiyofen hidrojen ile daha fazla reaksiyona girdiğinden dizel içerisindeki tiyofenin miktarı azalır. Tiyofen azaldıkça hidrojen sülfür dönüşümü daha fazla olacağından hidrojen sülfür hacimsel debisinde de artma gözlenmiştir. Prosese başlangıçta dizel 20,83 m<sup>3</sup>/s hacimsel debiyle girerken içerisinde tiyofen 0,4 m<sup>3</sup>/s olarak bulunmaktadır.

Reaktörde oluşan hidrojen sülfür ve kükürt gibi bileşikler proses içerisinde bazı ekipmanlarda atılmaktadır. Bunlar yüksek ve alçak basınç seperatörleridir. Bu seperatörlerde akım içerisindeki tiyofen ve hidrojen sülfürün bir kısmı atılmaktadır. Hidrojen debileri 5,21-7,29-9,37 m<sup>3</sup>/s iken dizel tanka giden toplam debi sırasıyla 20,48-20,43-20,39 m<sup>3</sup>/s'tir. Tablo 5.9'da dizel tanka gönderilen akımların içeriği gösterilmiştir. Ürünlerin Aspen Hysys programından alınan desülfürizasyon sonuçları EKLER'de verilmiştir.

Tablo 5.9. Farklı hidrojen debilerine göre dizel tanka gönderilen akımların içeriği

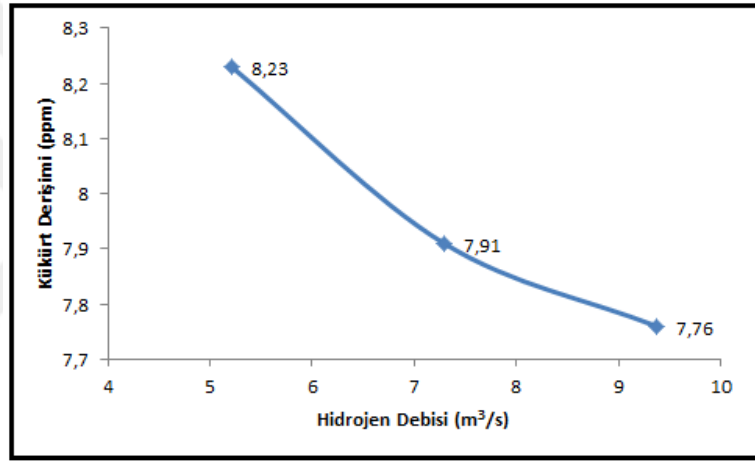
Ürün	Bileşenler	Hidrojen Debisi (m <sup>3</sup> /s)		
		5,21	7,29	9,37
		Bileşenlerin Hacimsel Debisi (m <sup>3</sup> /s)		
Dizel Tank	n-C30	3,852	3,859	3,862
	n-C20	9,046	9,048	9,047
	n-Dekan	7,582	7,523	7,481
	Tiyofen (C4H4S)	6,95x10 <sup>-5</sup>	6,65x10 <sup>-5</sup>	6,52x10 <sup>-5</sup>
	<b>Toplam</b>	20,480	20,430	20,390

Başlangıçta hacimce %1,90 (46853,8 ppm) olan kükürt için, hidrojen debileri 5,21-7,29-9,37 m<sup>3</sup>/s iken dizel içerisinde bulunan kükürt derişimlerinin 8,23-7,91-7,76 ppm olarak düştüğü görülmüştür. Tablo 5.10'da ise reaktör çıkışındaki dizelin farklı hidrojen debilerine göre içeriğindeki kükür derişimleri (ppm) göre gösterilmiştir.

Tablo 5.10. Dizel içerisindeki kükürt derişim(ppm) değişimi

Ürün	Dizel Başlangıç Kükürt Derişimi(ppm)	Hidrojen Debisi (m <sup>3</sup> /s)		
		5,21	7,29	9,37
Dizel Tank	46853,8	8,23	7,91	7,76

Hidrojen debisindeki artışa bağlı olarak dizel içerisindeki kükürt derişiminin(ppm) azaldığı Şekil 5.16’da grafik olarak verilmiştir.



Şekil 5.16. Reaktör çıkış dizelin farklı hidrojen debilerine göre kükürt derişim(ppm) grafiği

### 5.3.2. Diğer ürünlerin desülfürizasyon ünitesinin simülasyonu sonuçları

Ham petrol distilasyon ünitesinde elde edilen LPG, hafif nafta, ağır nafta, kerosin ve hafif dizelin ayrı ayrı desülfürizasyon ünitesinde simülasyonları yapılmıştır. Ürünlerin satışa sunulup kullanılabilmesi için belirlenen max. ppm oranına göre çalışma koşulları belirlenerek desülfürizasyon simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Tanka gönderilen tüm ürünlerin içeriğinde bulunan bileşenler ve bileşenlerin hacimsel debileri Tablo 5.11’den Tablo 5.15’e kadar gösterilmiştir.

Tablo 5.11. Tanka gönderilen LPG akım içeriği

<b>LPG</b>		
<b>Ürün</b>	<b>Bileşenler</b>	<b>Bileşenlerin Hacimsel Debisi (m<sup>3</sup>/s)</b>
<b>LPG Tank</b>	<b>n-Heptan</b>	0,003
	<b>Propan</b>	0,571
	<b>n-Bütan</b>	2,206
	<b>Tiyofen (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)</b>	3,571*10 <sup>-5</sup>
	<b>Toplam</b>	2,785

Tablo 5.12. Tanka gönderilen Hafif Nafta akım içeriği

<b>HAFİF NAFTA</b>		
<b>Ürün</b>	<b>Bileşenler</b>	<b>Bileşenlerin Hacimsel Debisi (m<sup>3</sup>/s)</b>
<b>Hafif Nafta Tank</b>	<b>n-C11</b>	1,113
	<b>n-Pentan</b>	0,015
	<b>n-Hekzan</b>	3,759
	<b>Tiyofen (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)</b>	1,632*10 <sup>-5</sup>
	<b>Toplam</b>	4,887

Tablo 5.13. Tanka gönderilen Ağır Nafta akım içeriği

<b>AĞIR NAFTA</b>		
<b>Ürün</b>	<b>Bileşenler</b>	<b>Bileşenlerin Hacimsel Debisi (m<sup>3</sup>/s)</b>
<b>Ağır Nafta Tank</b>	<b>n-C19</b>	3,453
	<b>n-Nonan</b>	12,015
	<b>n-Dekan</b>	13,772
	<b>Tiyofen (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)</b>	9,967*10 <sup>-5</sup>
	<b>Toplam</b>	29,240

Tablo 5.14. Tanka gönderilen Kerosin akım içeriği

<b>KEROSİN</b>		
<b>Ürün</b>	<b>Bileşenler</b>	<b>Bileşenlerin Hacimsel Debisi (m<sup>3</sup>/s)</b>
<b>Kerosin Tank</b>	<b>n-C25</b>	2,278
	<b>n-C12</b>	9,057
	<b>n-C11</b>	9,115
	<b>Tiyofen (C4H4S)</b>	1,146*10 <sup>-4</sup>
	<b>Toplam</b>	20,450

Tablo 5.15. Tanka gönderilen Hafif Dizel akım içeriği

<b>HAFİF DİZEL</b>		
<b>Ürün</b>	<b>Bileşenler</b>	<b>Bileşenlerin Hacimsel Debisi (m<sup>3</sup>/s)</b>
<b>Hafif Dizel Tank</b>	<b>n-C29</b>	3,496
	<b>n-C15</b>	13,865
	<b>n-C14</b>	13,498
	<b>Tiyofen (C4H4S)</b>	1,077*10 <sup>-4</sup>
	<b>Toplam</b>	30,860

Elde edilen bu ürünlerin haricinde distilasyon kolonunun alt kısmından resude çıkmaktadır. Ancak resudeninde satışa sunulmadan önce vakum distilasyon ünitesine sokularak ek temizleme işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Bu simülasyonda vakum distilasyon gerçekleştirilmediği için resude desülfürizasyon ünitesine sokulmamıştır. Tanka gönderilen bu ürün miktarlarına göre rafineri marjın hesaplamalarına geçilmiştir.

Tablo 5.16. Petrol ürünlerinin desülfürizasyon sonuçları

<b>Petrol Ürünleri</b>	<b>Hacimsel Debi(m<sup>3</sup>/s)</b>	<b>Kükürt Derişimi(ppm)</b>	
		<b>Max</b>	<b>Sonuç</b>
<b>LPG</b>	2,8	50	48
<b>Hafif Nafta</b>	4,9	10	9,6
<b>Ağır Nafta</b>	29,2	10	9,8
<b>Kerosin</b>	20,5	15	14,5
<b>Hafif Dizel</b>	30,8	10	8,7
<b>Ağır Dizel</b>	20,5	10	8,2
<b>Resude</b>	75,5	-	-

Distilasyon sonucu elde edilen ürünlerin desülfürizasyon simülasyonu sonucunda oluşan hacimsel debileri ve kükürt derişimleri (ppm) Tablo 5.16’da gösterilmiştir. Tablo 5.16 incelendiğinde petrol ürünlerinin kükürt derişimleri maksimum değerlerinin altında olduğu gözlemlenmiştir.

#### **5.4. Rafineri Simülasyonu**

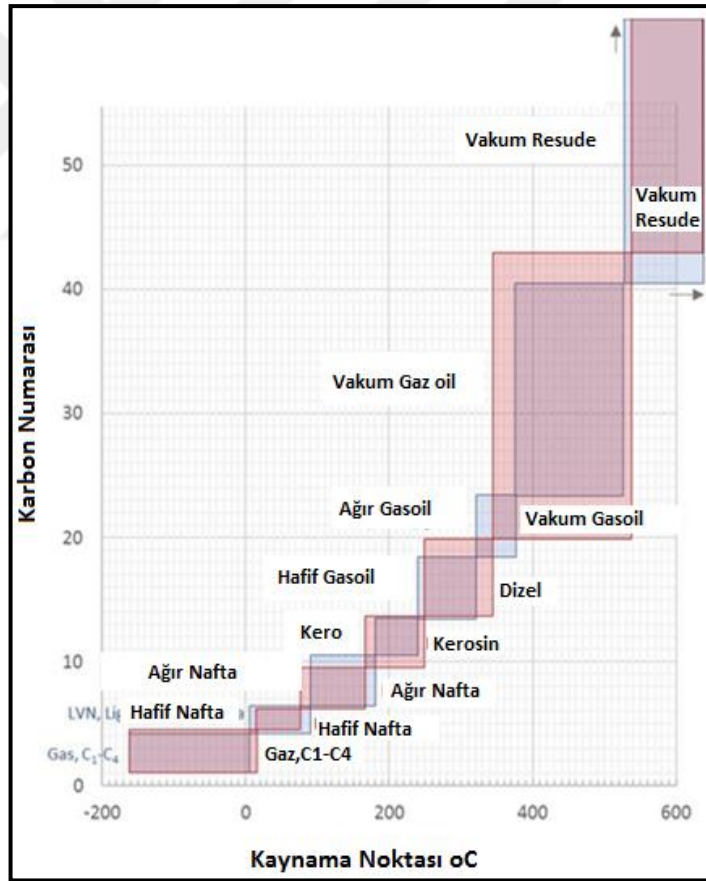
Rafinerilerin ünitelerinin ayrı ayrı veya rafinerinin genelinin bir bütün olarak simülasyonunu yapmak, rafineride hem operasyon kolaylığı, hem de rafinerinin maksimum karlılığı veren işletme şartlarının belirlenmesi bakımından büyük yararlar sağlar. Rafineri sahada yapılacak işler hem zor ve zaman alır. Örneğin ham petrol fırın çıkış sıcaklığının 338 °C’nin altında veya üstünde çalışılması, ham petrol verimini nasıl etkiler, sorusunun cevabını kolaylıkla fırın çıkış sıcaklıklarını simülasyon programında değiştirerek bulabiliriz. Bu işi sahada yapmak istersek günlerce test-run denemeleri yapmak gerekir. Bu da zaman, emek ve üretim kaybına neden olur. Simülasyon ile elde edilen sonuçları sahada denemek gerekir. Fırın çıkış sıcaklığı arttırılırsa dizel verimini arttırdığı görüldü. Ancak burada dizelin renk skalasında sorun olabilir. Dizelin renginin tutup tutmayacağına simülasyonla görme imkanı yoktur.

Rafinerinin herhangi bir ham petrolü işlediği zaman veriminin ne olacağı, aynı ham petrolü farklı üretim modlarına göre işlediği zaman rafineri marjının hesaplanmasında büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Rafinerinin tüm ünitelerinin simülasyonunu yapmak, ürünleri on-line blend etmek (paçallamak) rafineri işletmesine büyük kolaylık sağlar. Satılabilir ürünlerin test edilerek onaylanması hızlanır. Tutulan stokların optimum yapılması sağlanır. Rafinerinin marjı ve brüt karı simülasyonla takip edilerek daha hızlı, daha doğru kararlar verilerek hem planlanan ürünler üretilir hem de anlık, günlük ve periyodik dönemlerdeki karlılık maksimum yapılır. Planla gerçekleşen karlılık ve üretilen ürün miktarları arasında bağlantı köprüsü kurulur. Plana göre veya bir önceki döneme göre üretim arttıysa ve azaldıysa nedeni açıklanabilir.

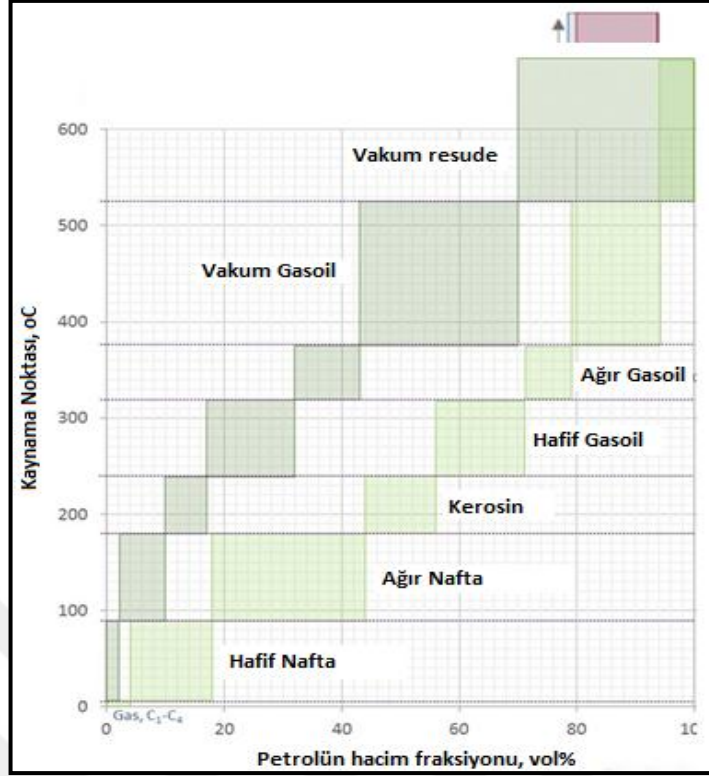


Standart verim tablolarının hazırlanması

Yukarıda ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi rafineri işletmeciliği oldukça karmaşıktır. Rafineri işletmeciliğinde amaç planda belirtilen ürünleri üretmek ve rafineri marjını maksimum yapmaktır. Pek çok parametreye bağlı olan rafineri marjını maksimum yapmak için çok çeşitli verim tabloları hazırlamak gerekir. Tipik bir hafif ve ağır ham petrolün verimleri Şekil 5.17 ve ham petrol kesimleri içinde bulunan hidrokarbonlardaki karbon atomu sayılarının kesim sıcaklığı aralıklarına göre dağılımı Şekil 5.18’de şematik olarak verildi. Çeşitli ham petrol kesimlerinin verimleri ham petrolün özgül ağırlıklarına göre oldukça farklılık gösterir. Ham petrol özgül ağırlığı ne kadar küçük olursa düşük sıcaklık aralıklarındaki kesimleri (Nafta, Kero, Jet yakıtı gibi) o kadar fazla olur. Özgül ağırlıkları ne kadar büyük olursa Dizel ve Resid o kadar fazla olur.



Şekil 5.17. Ham petrol damıtım kesimlerinin moleküllerindeki karbon atomları



Şekil 5.18. Tipik hafif(0,80 gr/cm<sup>3</sup>) ve ağır(0,92 gr/cm<sup>3</sup>) ham petrol kesimleri

### 5.5. Rafineri Marjin Hesaplama Sonuçları

Ham petrolerin API gravitesi, viskozitesi, kükürt yüzdesi vb. gibi bazı temel özellikleri, diğerlerine göre farklı bakımlardan öne çıkabilir. Örneğin bir ham petrolün API gravitesi fiyatını etkiler. Buna karşın viskozitesi ve akma noktası, depolama ve nakliyesini etkiler. Kükürt yüzdesi ise işletme şartlarını ve çevreye etkisini belirler. Piyasa talebi veya mevsimsel nedenlerle ham petrol ve ürün fiyatları sürekli olarak değişir. Alınacak ham petrolün seçimi veya alınan bir ham petrolden üretilcek ürünlerin belirlenmesi karlılığı önemli ölçüde etkiler. Bir rafineri için iyi ve karlı olan bir ham petrol, bir başka rafineri için tam tersi olabilir. Bir ham petrolün ekonomik değeri, o ham petrolden elde edilecek ürünlerin satış değerleriyle ham petrolün rafineriye geliş maliyeti arasındaki farka göre belirlenir. Gros marjin adı verilen bu farka göre ham petroler ekonomik bakımdan sıralanır. Gros marjin hesapları sürekli güncel olarak yapılır.

Rafineri marj değerini katkıda bulunan faktörler;

- Ham petrol fiyatı,
- Üretim güvenilirliği ve verimliliği,
- Kaliteli yakıt üretmek,
- Ürünlerin dağıtımında esneklik,
- Ürünlerin arz-talep dengesi olarak gösterilir.

Tablo 5.17. Ürünlerin rafineri satış fiyatları

Ürünler	Satış \$/m <sup>3</sup>	Ürün Miktarı(m <sup>3</sup> )	Ürünlerin Rafineri Satış (\$)
LPG	841,7	2,8	2344,2
Benzin	1002,4	34,1	34209,2
Kerosin	757,9	20,5	15499,9
Dizel	902,6	51,3	46313,9
Resude	221,7	75,5	16729,5
<b>TOPLAM</b>	<b>3726,4</b>	<b>184,1</b>	<b>115096,7</b>

Tablo 5.18. Rafineri marjı hesaplamasında kullanılan veriler

Marj Verileri	Birim	Sonuç
Kerkük Ham Petrol Miktarı	(m <sup>3</sup> )	208,3
Ürünlerin Rafineri Toplam Satış	(\$)	115096,7
Birim Ürün Satış Geliri	(\$/m <sup>3</sup> )	552,6
Kerkük Ham Petrol Maliyeti	(\$/m <sup>3</sup> )	516
Rafineri Marjı	(\$/m <sup>3</sup> )	36,6

Rafineri marjı hesaplamaları formül (5.1) ve (5.2) kullanılarak yapılmıştır.

Birim ürün satış geliri=(Ürünlerin rafineri toplam satışı)/(Kerkük ham petrol besleme miktarı) (5.1)

Rafineri Marjı=(Birim ürün satış geliri)-( Kerkük ham petrol maliyeti) (5.2)

Tablo 5.17 ve Tablo 5.18’de rafineri marjini hesaplariken kullanılan parametreler gösterilmiştir. Ürünlerin satış fiyatları güncel olarak \$/m<sup>3</sup> cinsinden bulunmuştur. Marjin hesaplanırken ilk olarak her bir üründen elde edilen satış gelirinin toplamı (115096,7 \$) beslenen ham petrol miktarına (208,3 m<sup>3</sup>) bölünüp birim ürün satış

geliri (552,6  $\$/m^3$ ) hesaplanmıştır. Hesaplanan birim ürün satış geliri birim ham petrol maliyet (516  $\$/m^3$ ) değerinden çıkartılarak rafineri marjini 36,6  $\$/m^3$  (5,8  $\$/varil$ ) bulunmuştur.



## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1) Kerkük ham petrolü ile AspenHysys programında rafineri distilasyon ünitesinin simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Ham petrol distilasyona girmeden önce fırında 328-368°C sıcaklık aralıklarında distilat ürünlerinin üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kerosin ve hafif dizel ürünlerinde sıcaklık artışıyla ürünlerin kütleli debilerinde sırasıyla 29,2 ve 13,7 kg/s artış görülmüştür. Ancak diğer ürünlerin kütleli debilerinde ise azalma görülmüştür. Buna bağlı olarak distilasyon kolonundaki ham petrol sıcaklık artışı ham petrol distilasyon ünitesi için enerji bakımından verimsizliğe neden olmuştur.

2) Distilasyonda ve side stripperda kullanılan steam miktarlarının distilat ürünlerinin üzerindeki etkisi incelenmiştir. Distilasyon steam miktarı artışı resude debisinde azalma göstermiş, fakat diğer hafif ürünlerinde debi artışına sebep olmuştur. Diğer kerosin, hafif dizel ve ağır dizel ürünlerinin stripper steam miktarı artışı olduğunda hafif hidrokarbonlar daha çok ayrışacağından ürün debilerinde genel olarak arttığı gözlemlenmiştir.

3) Kerkük ham petrolü ile yapılmış olan simülasyon sonucu oluşan ürünlerin ve bir ticari rafinerinin ASTM D86 sonuçları grafiklerle karşılaştırılmıştır. Grafiklerde sapmalar gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ticari rafinerinin oluşan distilat debisi ile simülasyon sonucu oluşan distilat debisinin aynı olmamasıdır. Diğer bir neden ise gerçek rafineride uygulanan temizleme proseslerinin simülasyonda uygulanmamasıdır.

4) Distilasyon prosesinde bir diğer çalışma ise; kerkük, Alaska, Azeri Hafif, Basra Ağır ve Brent ham petrolerinden oluşan bir harman ham petrolü simülasyon yapıldı. Harman petrolü ve kerkük ham petrolünün distilat TBP sıcaklık-hacim grafikleri karşılaştırıldı. Harman petrolünün içeriğinde beş farklı petrol bulunduğundan bileşenleri, ağırlık yüzde fraksiyonları gibi özellikleride farklıdır. Buna dayanarak Kerkük ve harman petroleri ile oluşan distilat TBP değerlerinde sapmalar gözlemlenmiştir. Harman ham petrolündeki hafif ürünlerin TBP değerleri Kerkük

ham petrolüne göre düşük çıkmıştır. Yani harman petrolü ile yapılan simülasyon değerleri daha iyi sonuç vermiştir.

5) Harman petrolü ve kerkük ham petrolü ile yapılan simülasyon sonucu distilasyon tepsi sıcaklık karşılaştırma grafiği yapılmıştır. Başlangıçta Kerkük ham petrolünün distilasyon tepsi sıcaklığı, harman petrolünün distilasyon tepsi sıcaklığına göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum harman petrolü ile yapılan simülasyonun daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Fakat grafikte dalgalanmalar gözlemlenmiştir. Bu durum her petroldeki bileşenlerin kütlece yüzde fraksiyonları, yoğunlukları ve API gibi özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

6) Tez çalışmasının bir diğer farklı simülasyonunda ise, Aspen Hsysis programında dizel desülfürizasyon simülasyonu yapılmıştır. Bu simülasyonun amacı dizelin satışı için gerekli max kükürt derişimi 10 ppm olan dizel üretmektir. Reaktöre, dizel debisinin min. 0,25, max. 0,45 oranında hidrojen beslemesi gerekmektedir. Hidrojen hacimsel akış hızı 5,21-7,29 ve 9,37 m<sup>3</sup>/s olacak şekilde üç farklı varyasyonda dizel üzerinde kükürt derişim ppm değişimleri incelenmiştir. Sonuç olarak reaktöre beslenen hidrojen debisi arttıkça desülfürizasyon ünitesinden çıkan dizel içerisindeki kükürt derişimide azalmaktadır. Bu durum hidrojen debisi arttıkça dizel üzerinde olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. LPG, nafta, hafif nafta, ağır nafta, kerosin ve ağır dizel ürünlerinin satışı için gerekli kükürt derişim(ppm) aralıklarında temizleme işlemleri desülfürizasyon işlemlerinden geçirilerek elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerle rafineri marj hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Rafineri marjı 36,6 \$/m<sup>3</sup> (5,8 \$/varil) çıkmıştır. Piyasada olan rafinerileri marjları ile karşılaştırıldığında çıkan sonuç ortalama değerler içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Rafineri marjlarını etkileyen en önemli faktör ham petrol fiyatlarıdır. Ham petrol fiyatları ise anlık olarak bile değişebildiği için sabit bir marjdan söz etmek mümkün değildir. Örnek olarak 2017 Akdeniz rafineri marjı ocak ayında 2,5 \$/varil iken yıl sonuna doğru 4,1 \$/varil'e çıkmıştır. Genel olarak ise 2017 rafineri marj ortalaması 5,3 \$/varil olarak görülmüştür. Türkiye'deki rafinerilere bakıldığında ise Tüpraş rafinerisi 2018 yılı marj beklentisi 7,5-8 \$/varil olarak açıklanmıştır. 2018 yılı ortalama akdeniz rafineri marjı ise 4,5-5,5 \$/varil 'dir. 2017-2018 yılları ortalama rafineri marj değerleri ile simülasyon sonucu bulunan 36,6 \$/m<sup>3</sup> (5,8 \$/varil) marj

değeri karşılaştırıldığında bulunan marjın ortalama değerler içerisinde olduğu bulunmuştur.

Eğer rafineri bir kuruma ait değil de çok ortaklıysa, ortakların karlılıklarıyla rafinerinin karlılığı çoğunlukla birbirleriyle örtüşmez. Örneğin ortaklardan biri maksimum dizel, bir diğeri maksimum benzin ve bir üçüncüsü, maksimum jet yakıtı, minimum benzin ve mümkün olduğu kadar çok dizel üretimi talep edebilir. Burada ortakların optimum ham petrol bileşimiyle rafinerinin optimumu çakışmaz.

Rafineri ortakların maksimum marjını veren ham petrolleri optimize eder ve ham petrol teslim ve ürün çekiş programlarını ve şartları belirler. Ama rafineri ham petrol tedarikini ve zamanlamayı o şekilde ayarlayabilir ki, ağır ve hafif ham petroleri birlikte eş zamanlı olarak tedarik eder, bunları belli oranlarda işleyerek bu sorunun üstesinden gelir ve rafineri marjını artırır. Yine benzer şekilde yüksek kükürtlü ve düşük kükürtlü ham petroleri aynı anda işleyerek yakıt tasarrufu sağlayarak satılabilir ürünleri arttırabilir. Yakıtın azalması ayrıca ödenen yakıt vergilerinde azalma sağlar. Rafineriler ne kadar az yakıt yakarlarsa o kadar az tüketim vergisi öderler.

Aspen Hysys simülasyonu ile rafineri operasyon değerlerinin hangi şarj aralıklarında çalışabileceğinin belirlenmesinde yararlı olur. Simülasyonla çeşitli parametreler değiştirilerek rafinerinin minimum operasyon şartları, maksimum operasyon değerleri belirlenir. Örneğin ham petrol fırın giriş sıcaklığının ham petrol kulesinden çekilen hafif ve ağır ürün kesimlerine etkisi çok değişik deneme yapılarak maksimum karlılığı veren operasyon şartları belirlenir. Çok farklı parametrelerle yapılan bu operasyonları ham petrol ünitesinde denemenin olanağı yoktur. Buna karşın simülasyondan elde edilen değerler sahada test edilir. Simülasyonda bazı standart değerleri tespit etmenin imkanı yoktur. Örneğin yüksek sarjlarda simülasyon iyi sonuç verebilir. Buna karşın saha değerleri farklı olabilir. Örneğin dizelin renginin kararmasını simülasyon ile tespit etmek imkanı yoktur.

Hafif petrol ürünlerinin özelliklerinin, ağır petrol ürünlerine göre daha iyi olması nedeniyle fiyatı yüksektir. Bu nedenle nafta, kero, jet yakıtı gibi ürünler mümkün olduğu kadar fazla üretilmeye çalışılır. Ancak mevsimsel nedenlerle ürün talebi

farklılıklar gösterir. Örneğin yaz aylarında benzin ve jet talebi son derece yüksektir. Buna karşın kış aylarında dizel talebi yüksektir.

Rafinerilerin tasarımı belirli API gravitesi aralığındaki ham petroleri işleyecek şekilde yapılır. Karlı olması halinde bile rafineri dizayn değerlerinden çok farklı olan ham petroleri işleyemez. Örneğin ham petrol gravitesi çok düşük olursa, ham petrol kulesinin alt tarafı şişer. Selleme (flooding) olur. Kulenin üst tepsileri kurur. Buna karşın API gravitesi çok yüksek olan hafif ham petrol işlenmek istendiği zaman yine ters bir durum olur. Kulenin üst tarafındaki tepsilerde selleme olur.

Sonuç olarak bir rafineri aynı ham petrolü işlemesine rağmen farklı zamanlarda ürün talebini karşılamak için ham petrol kesimlerinin sıcaklık aralıkları değiştirilerek standart verimin mümkün olan en yüksek verimi elde etmektir. Burada amaç hem piyasa talebini karşılamak, aynı zamanda rafineri karlılığını mümkün olan ürünleri üretmektir.

#### Optimum stok kontrolü

Rafineri stokları işlenen ham petrolün cins ve miktarı, üretilen ürün miktarları belli olduğu için, ürün çekişlerinde bu programa girilerek rafinerinin optimum operasyon stokları, asgari stokları ve azami stok kapasitesi bir bütün olarak takip edilebilir. Bu şekilde stok maliyeti azaltılır. Özellikle ham petrol tedarikinde karşılaşılan demüraj ödemelerinin önüne geçilir. Genel bir kural olarak deniz taşımacılığında bir deniz tankeri kiralandığı zaman tankerin dolum ve tahliyesi için belirli bir süre belirlenir. Örneğin tankerin dolumu ve tahliyesi için 72 saatlik bir anlaşma yapılır. Dolum ve tahliye süresi 72 saati aşarsa fazla her saat için belirli bir ücret örneğin her saatlik gecikme için iki bin dolar ödenir. Eğer üretim planları iyi yapılmazsa tankler dolu olacağından gemi bekleme yapmak zorundadır. Bu durumda son derece yüksek demüraj (süresterya) ödenir. Bu kötü bir rafineri işletmeciliği demektir. Yine stok-out yani işlemek için tanklarda yeterli ham petrol bulunmaz, rafineri şarj kaybeder veya durmak zorunda kalırsa yine çok büyük bir sorundur. Ham petrol ve ürün stoklarını optimum tutmak en temel kuraldır.



## KAYNAKLAR

- [1] Ham petrol nedir, <https://web.itu.edu.tr/~yamanlar/faqt/>, (Ziyaret Tarihi: 2.4.2018).
- [2] Beşergil B., *Rafineri Prosesleri*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 2009.
- [3] Beşergil B., *Petrokimya Teknolojisi*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 2008.
- [4] Gary J.H., Handwerk G.E., *Petroleum Refining Technology and Economics*, 4th ed., Marcel Dekker Inc, New York, 2001.
- [5] Ham Petrolün Destilasyonu, *Kimya Teknolojisi*, T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara, 2012.
- [6] Yorulmaz Y., *Petrol İşleme Teknolojisi ve Rafineri Üniteleri*, ODTÜ Matbaası, Ankara, 1983.
- [7] Treese S. A., Pujado P. R., Jones D. S. J., *Handbook of Petroleum Processing*, 2nd ed., Springer, Switzerland, 2015.
- [8] TodayIn Energy, <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=21792>, (Ziyaret Tarihi: 10.8.2018).
- [9] Harraz H. Z., Benchmarks Of Crude Oils, *Presentation*, DOI: 10.13140/RG.2.1.4306.5207.
- [10] Desta M. G., The Organization of Petroleum Exporting Countries, the World Trade Organization, and Regional Trade Agreements, *Journal of World Trade*, 2003, **37**(3), 523-551.
- [11] Fantini A., Quinn, M., *OPEC Annual Statistical Bulletin*, Organization of the Petroleum Exporting Countries, 52nd ed, Prentice Hall, New Jersey, 2017.
- [12] Sektör Raporu, *Ham Petrol ve Doğal Gaz*, Türkiye Petrolleri, Ankara, 2017.
- [13] Dünya Petrol Rezervleri, <https://www.worldatlas.com/articles/the-world-s-largest-oil-reserves-by-country.html>, (Ziyaret Tarihi: 5.10.2018).
- [14] Dünya Petrol Rezervleri, <http://www.tpao.gov.tr/?mod=sektoredair&contID=26>, (Ziyaret Tarihi: 7.12.2018).
- [15] Dudley B., *Bp Statistical Review of World Energy*, 67th ed, BP Energy Economics, New York, 2018.
- [16] Avcı E., *Petrol Ve Doğalgazın Dünyadaki Önemi Ve Türkiye-İran Enerji Politikaları*, Uluslararası Bakış Strateji Enstitüsü, Konya, 2014.

- [17] Petrol, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Petrol>, (Ziyaret Tarihi: 25.9.2018).
- [18] Karadağ Ö., Tüpraş'ta Otomatik Benzin Paçalı Sistemi Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 507031222.
- [19] Koşaroğlu Ş. M., Erik N. Y., Tarihsel Süreç Boyunca Değişen Petrol Fiyatları; Kaya Gazı Etkisi ve Bazı Öngörüler, *DergiPark*, 2016, **17**(2), 119-143.
- [20] Gary J. H., Handwerk G. E., *Petroleum Refining Technology and Economics*, 4th ed, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [21] Speight J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed, CRC Press, New York, 2007.
- [22] Riazi M. R., *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, ASTM, Philadelphia, 2005.
- [23] Fahim M. A., Al-Sahhaf T. A., Elkilani A. S., *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, Great Britain, 2010.
- [24] Ancheyta J., *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, Wiley, New Jersey, 2011.
- [25] Lyons C. W., *Working Guide to Petroleum and Natural Gas Production Engineering*, Elsevier, Burlington, 2010.
- [26] Wauquier J. P., *Crude Oil Petroleum Products Process Flowsheets*, Editions Technip, Paris, 1995.
- [27] Kuleli Ö., *Petrol Arıtım Teknolojisi*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1981.
- [28] Golden S., *Crude Unit Preflash Drums and Columns*, Process Consulting Services, Texas, 2005.
- [29] Dilmaç Ö. F., Bir Ham Petrol Destilasyon Ünitesinin Kullanılabilir Enerji ve Termoekonomik Analizi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 296896.
- [30] Mondal S. K., Uddin M. R., Azad K., Aspen-Hysys Simulation of a Condensate Fractionation Plant, *International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering*, Bangladesh, 1-3 November 2013.
- [31] Oche A., Mohammed I. A., Hamza A., Comparative Analysis of Manual and Aspen Plus Design for Crude Distillation Unit (CDU), *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2015, **5**(6), 2250-3153.
- [32] Shankar N., Aneesh V., Sivasubramanian V., Aspen Hysys based Simulation and Analysis of Crude Distillation Unit, *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2015, **5**, 2833-2837.

- [33] Hasan M. H., Hassan Q. A., Khan S., Hossain T., Sowgath M.T., Simulation of Crude Distillation Unit of Eastern Refinery Limited (ERL) Using ASPEN PLUS, *International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering*, Bangladesh , 9 August 2015.
- [34] Arjmand M., Moreno L., Liu L., Energy Saving in Crude Oil Atmospheric Distillation Columns by Modifying the Vapor Feed Inlet Tray, *Chemical Engineering Technology*, 2011, **34**(8), 1359–1367.
- [35] Mittal V., Zhang J., Yang X., Xu Q., E3 Analysis for Crude and Vacuum Distillation System, *Chemical Engineering Technology*, 2011, **34**(11), 1854–1863.
- [36] Anitha K., Shuwana T., Kumar V.R., Simulation of Atmospheric and Vacuum Crude Units Using Aspen Plus, *Petroleum Science and Technology*, 2011, **29**, 1885–1894.
- [37] More R. K., Bulasara V. K., Uppaluri R., Banjara V., Optimization Of Crude Distillation System Using Aspen Plus:Effect Of Binary Feed Selection On Grass-Root Design, *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, **88**, 121-134.
- [38] Parthiban R., Nagarajan N., Kumaran M., Kumar D.S., Dynamic Modelling And Simulation Of Crude Fractionation Column With Three Side Strippers Using Aspen HYSYS Dynamics: A Best Practice For Crude, *Journal of Petroleum and Gas Exploration Research*, 2013, **3**(3), 31-39.
- [39] Mondal S. K., Uddin M. R., Majumder S., Pokhrel J., HYSYS Simulation of Chemical Process Equipments, *Journal of Petroleum and Gas Exploration Research*, 2015, **10**(13), 41-86.
- [40] Haydary J., Pavlik T., Steady-State And Dynamic Simulation Of Crude Oil Distillation Using Aspen Plus And Aspen Dynamics, *Petroleum & Coal*, 2009, **51**(2), 100-109.
- [41] Bilal S., Mohammed D. I. A., Mujahid A. U., Kasim S. A., Nuhu M., Mohammed A., Abubakar H. M., Yahaya U. B., Habib A., Abubakar B., Aminu Y. Z., Simulation of Hydrodesulphurization (HDS) Unit of Kaduna Refining and Petrochemical Company Limited, *Chemical and Process Engineering Research*, 2013, **13**, 2224-7467.
- [42] Estrada A. D., Quiroz G. B., Jimenez M. L., Aleman L. O., Cano J. L., Comparison Between A Conventional Process And Reactive Distillation For Naphtha Hydrodesulfurization, *Chemical Engineering and Processing*, 2006, **45**, 1036-1040.
- [43] Kadijani J. A., Narimani E., Simulation Of Hydrodesulfurization Unit For Natural Gas Condensate With High Sulfur Content, *Applied Petrochemical Research*, 2016, **6**(1), 25-34.

- [44] Vincent N., Patil K. D., Kumar M. B., Preheat Network Reconfiguration of Kero Hydrodesulphurization Unit, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2017, **4**(5), 1728-1732.
- [45] Mahdipoor H. R., Khorsand K., Mohammadi M., Alaei J., Tajerian M., Simulation of Hydrodesulfurization Reactive Column Using the Research Institute of Petroleum Industry Method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 2049-2055.
- [46] Song Z., Zhang M., Equilibrium Analyses Of H<sub>2</sub>S Conversion During Hot Gas Desulfurization, *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, Chengdu, China, 18-20 June 2010.
- [47] Cisneros E. S., Sales M., Ochoa A., Oehmichen R., Garcia T., A Systematic Approach for the Hydrotreating of Biodiesel and Petroleum-Diesel Blends, *Proceedings of the 26th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Portorož, Slovenia, 12-15 June 2016.
- [48] LV J. X., Wang B. F., Nie L. H., Xu R. R., Zhou R. R., Hao Y. J., Calculation And Affection Of Ph Value Of Different Desulfurization And Dehydration Rates In The Filling Station Based On Aspen Plus, *Materials Science and Engineering*, 2018, **292**, 1-4.
- [49] Pedernera E., Reimert R., Nguyen N. L., Buren V., Deep Desulfurization Of Middle Distillates: Process Adaptation To Oil Fractions' Compositions, *Catalysis Today*, 2003, **79**(80), 371-381.
- [50] Muzic M., Bionda K., Gomzi Z., Podolski S., Telen S., Study Of Diesel Fuel Desulfurization By Adsorption, *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, **88**, 487-495.
- [51] Aspen HYSYS., Unit Operations Guide, *Aspentech Driving Process Profitability*, 6400, 1803-5501, 2011.
- [52] Aspen Technology Inc, Tutorials & Applications, *Aspentech Driving Process Profitability*, 1005, 2141-2201, 2005.
- [53] Bose D., Design Parameters For A Hydro Desulfurization (HDS) Unit For Petroleum Naphtha At 3500 Barrels Per Day, *World Scientific News*, 2015, **3**, 99-111.
- [54] Quintero A., Vargas F. D., Medina E., Sensitivity Analysis Of A Light Gas Oil Deep Hydrodesulfurization Process Via Catalytic Distillation, *Catalysis Today*, 2008, **130**, 509-518.



**EKLER**

## EK-A

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions	Name				Strippira @COL1	Sour Gaz @COL1		Ağır Dizel @COL1	
Properties	Vapour				0,0000	1,0000		0,0000	
Compositions	Temperature [C]				150,0	161,4		243,7	
PF Specs	Pressure [kPa]				322,7	117,7		165,5	
	Molar Flow [kgmole/h]				69,16	6,588		62,57	
	Mass Flow [kg/h]				1,679e+004	733,5		1,606e+004	
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]				21,48	1,000		20,48	
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]				-4,031e+005	-1,371e+005		-3,606e+005	
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]				760,3	317,2		957,4	
	Heat Flow [kJ/h]				-2,788e+007	-9,032e+005		-2,256e+007	

Şekil A.1. Ağır Dizel'in 5.21 m<sup>3</sup>/s hidrojen debisi ile oluşan Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions	Name				Strippira @COL1	Sour Gaz @COL1		Ağır Dizel @COL1	
Properties	Vapour				0,0000	1,0000		0,0000	
Compositions	Temperature [C]				150,0	162,3		244,2	
PF Specs	Pressure [kPa]				322,7	117,7		165,5	
	Molar Flow [kgmole/h]				69,16	6,847		62,32	
	Mass Flow [kg/h]				1,679e+004	770,3		1,602e+004	
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]				21,48	1,050		20,43	
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]				-4,031e+005	-1,398e+005		-3,608e+005	
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]				760,3	321,9		960,4	
	Heat Flow [kJ/h]				-2,788e+007	-9,569e+005		-2,248e+007	

Şekil A.2. Ağır Dizel'in 7,29 m<sup>3</sup>/s hidrojen debisi ile oluşan Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları

## EK-B

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions	Name	Strippira @COL1	Sour Gaz @COL1	Agr Dizel @COL1					
Properties	Vapour	0,0000	1,0000	0,0000					
Compositions	Temperature [C]	150,0	162,9	244,4					
PF Specs	Pressure [kPa]	322,7	117,7	165,5					
	Molar Flow [kgmole/h]	69,16	7,051	62,11					
	Mass Flow [kg/h]	1,679e+004	799,3	1,599e+004					
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	21,48	1,090	20,39					
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-4,031e+005	-1,417e+005	-3,610e+005					
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	760,3	325,3	962,6					
	Heat Flow [kJ/h]	-2,788e+007	-9,991e+005	-2,242e+007					

Şekil B.1. Ağır Dizel'in 9,37 m<sup>3</sup>/s hidrojen debisi ile oluşan Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions	Name	LPG-14 @COL1	Off Gas @COL1	LPG Tank @COL1					
Properties	Vapour	0,0003	1,0000	0,0000					
Compositions	Temperature [C]	16,50	-38,95	20,00					
PF Specs	Pressure [kPa]	1372	117,7	165,5					
	Molar Flow [kgmole/h]	43,68	18,16	25,52					
	Mass Flow [kg/h]	2497	792,6	1705					
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	4,350	1,565	2,785					
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1,458e+005	-1,069e+005	-1,640e+005					
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	75,29	144,4	59,54					
	Heat Flow [kJ/h]	-6,369e+006	-1,942e+006	-4,186e+006					

Şekil B.2. LPG'nin Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları

## EK-C

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions	Name				H.nafta13 @COL1	Offgas @COL1	Hafif Nafta Tank @COL1		
Properties	Vapour				0,0007	1,0000	0,0000		
Compositions	Temperature [C]				65,00	40,62	95,00		
PF Specs	Pressure [kPa]				280,0	117,7	165,5		
	Molar Flow [kgmole/h]				53,86	20,86	33,00		
	Mass Flow [kg/h]				4867	1496	3371		
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]				7,265	2,378	4,887		
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]				-1,971e+005	-1,439e+005	-2,098e+005		
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]				129,7	166,3	162,7		
	Heat Flow [kJ/h]				-1,061e+007	-3,001e+006	-6,923e+006		

Şekil C.1. Hafif Nafta'nın Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions	Name				A.Nafta14 @COL1	Off gaz @COL1	Ağır Nafta Tank @COL1		
Properties	Vapour				0,0001	1,0000	0,0000		
Compositions	Temperature [C]				90,00	144,6	187,0		
PF Specs	Pressure [kPa]				151,0	117,7	165,5		
	Molar Flow [kgmole/h]				154,7	11,99	142,7		
	Mass Flow [kg/h]				2,292e+004	1307	2,161e+004		
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]				31,06	1,820	29,24		
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]				-2,872e+005	-1,537e+005	-2,557e+005		
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]				289,1	304,7	391,3		
	Heat Flow [kJ/h]				-4,443e+007	-1,842e+006	-3,649e+007		

Şekil C.2. Ağır Nafta'nın Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları



## EK-D

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions									
Properties									
Compositions									
PF Specs									
Name					<b>Kerosin13 @COL1</b>	<b>Offgas @COL1</b>	<b>Kerosin Tank @COL1</b>		
Vapour					0,0005	1,0000	0,0000		
Temperature [C]					60,00	140,3	248,9		
Pressure [kPa]					211,0	117,7	155,0		
Molar Flow [kgmole/h]					81,85	2,481	79,37		
Mass Flow [kg/h]					1,580e+004	174,1	1,563e+004		
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]					20,69	0,2402	20,45		
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]					-3,724e+005	-4,759e+004	-2,836e+005		
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]					441,1	167,8	682,2		
Heat Flow [kJ/h]					-3,048e+007	-1,181e+005	-2,251e+007		

Şekil D.1. Kerosin'in Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
<b>Worksheet</b>									
Conditions									
Properties									
Compositions									
PF Specs									
Name					<b>H.Dizel14 @COL1</b>	<b>off gaz @COL1</b>	<b>Hafif Dizel Tank @COL1</b>		
Vapour					0,0000	1,0000	0,0000		
Temperature [C]					180,0	213,4	291,5		
Pressure [kPa]					940,0	117,7	165,5		
Molar Flow [kgmole/h]					112,2	7,500	104,7		
Mass Flow [kg/h]					2,464e+004	716,4	2,393e+004		
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]					31,85	0,9808	30,86		
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]					-3,519e+005	-9,123e+004	-2,932e+005		
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]					684,3	305,7	864,5		
Heat Flow [kJ/h]					-3,949e+007	-6,842e+005	-3,070e+007		

Şekil D.2. Hafif Dizel'in Aspen Hysys desülfürizasyon sonuçları

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Günşen T.S.**, Bozdağ O., The ASPEN HYSYS Simulation of Crude Oil Refinery Distillation Unit and Diesel Hydrodesulfurization Unit, *2nd International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT 2018)*, Ankara, Turkey, 19-20-21 October 2018.



## ÖZGEÇMİŞ

Tuğçe Selin Günşen 1992 yılında İzmit Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2011 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde 2015 yılında mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimini 2018-2019 öğretim yılı bahar döneminde bitirdi. Şubat 2017 yılında Kalite Mühendisi olarak çalışmaya başladığı DAS TR Otomotiv’den Aralık 2018 yılında ayrıldı. Şu an Proje ve Kalite Mühendisi olarak Özka Lastik’te görev almaktadır.

