

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NAFTANIN HİDROJENLENDİRİLMESİ VE AROMATİKLEŞTİRİLMESİNİN

GAZ KROMATOĞRAFİSİ YÖNTEMİ İLE

İZLENMESİ

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

114280

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18.05.2001

Tezin Savunulduğu Tarih : 20.04.2001

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bilsen BEŞERGİL

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. İnci DURUCASU

Prof. Dr. Sıddık İÇLİ

MANİSA 2001

İÇİNDEKİLER

SEMBOLLER	
KISALTMALAR	
TEŞEKKÜR	
ÖZET	i
SYNOPSİS	ii
1.0 GİRİŞ	1
2.0 AROMATİK HİDROKARBONLARIN KİMYASI VE TEKNOLOJİSİ	3
2.1 Aromatik Hidrokarbonların Kimyası	
2.1.1 Elde Edilmesi	
2.1.2 Özellikleri	
2.2 Aromatik Hidrokarbonların Üretim Teknolojileri	8
2.2.1 Üretim Prosesi	8
3.0 HAM MADDELER, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER	19
3.1 Ham Maddeler	19
3.2 Numune Alma, Cihazlar ve Deneysel Yöntemler	19
3.2.1 Numune Alma	19
3.2.2 Cihazlar	19
3.2.3 Deneysel Yöntemler	19

4.0	DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI	20
4.1	Deney Sonuçları	20
4.1.1	Aromatikler Fabrikası	20
4.1.2	Nafta Hidrojenleme ve Platforming Ünitesi	22
4.2	Sonuçların Yorumlanması	32
	KAYNAKLAR	33
	EK 1. ŞEKİLLER	35
	EK 2. ÇİZELGELER	43
	EK 2.1. Ham Maddeler	43
	EK 2.2 Ürünler	46
	EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ	52
	EK 4. DENEY METOTLARI	62
	EK 4.1. PİONA Analizi	62
	EK 4.2. Petrol Ürünlerinin Destilasyonu	64
	EK 4.3. Spesifik Gravite Tayini	66
	EK 4.4. Mikrokulometre ile Toplam Kükürt Tayini	67
	ÖZGEÇMİŞ	

SEMBOLLER

atm: Basınç birimi.

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece.

$^{\circ}\text{C}/\text{dk}$: Bir dakikada değişen ısı.

dk: Dakika.

$^{\circ}\text{F}$: Fahrenheit derece.

g: Gram.

mg: Miligram.

ng: Nanogram.

$\text{ng}/\mu\text{l}$: Bir mikrolitrede bulunan madde miktarı, nanogram.

g/cm^3 : Yoğunluk.

kg/cm^2 : Basınç.

kPa: Kilopaskal (basınç birimi)

ml/dk : Bir dakikada geçen örnek miktarı (hız).

μl : Mikrolitre.

μm : Mikrometre.

ppb: Milyarda bir.

ppm: Milyonda bir.

psig: Reid buhar basıncı.

% W: Yüzde ağırlık.

% V: Yüzde hacim.

KISALTMALAR

ASTM: American Society for Testing and Materials.

ECD: Elektron Yakalama Detektörü.

FID: Alev İyonlaşma Detektörü.

GK: Gaz Kromatografisi.

K.N: Kaynama noktası

İ.K.N: İlk kaynama noktası.

S.K.N: Son kaynama noktası.

LPG: Sıvılaştırılmış petrol gazı (Liquid Petroleum Gas).

MS: Kütle Spektroskopisi

NHT: Nafta Hidrojenleme.

NMR: Nükleer Magnetik Rezonans.

nP: n-parafin.

iP: izo-parafin.

N: Naften.

A: Aromatik.

PLT: Platforming.

TCD: Termal İletkenlik Detektörü.

UOP: Universal Oil Pruduct.

TEŐEKKÖR

Yaptığım bu çalışmada bana yol gōsteren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Bilsen Beşergil' e;

Deneysel alışmalar sırasında yararlandığım, Aliğa PETKİM Kalite Kontrol ve Teknik Servis Mōdōrlōđō alışanlarından Mōdōr Dr. Rahim İşler, Mōdōr Yrd. Dr. Sevim Okumuş, Baş Mōhendis Dr. Őlkō Gōnaslan ve Baş Mōhendis Dr. NŐkhet Akkaya' ya;

Őđrenim hayatım boyunca her tŐrlŐ desteğini aldığım aileme;

YŐksek Lisans Őđrenimi sŐresince her zaman yanımda yer alan ve her konuda bana yardımcı olan nişanlım, Arş. Gōr. Demet Kavrayan' a teőekkŐr ederim.



ÖZET

Aromatik hidrokarbonlar denildiğinde ilk akla gelen temel bileşikler benzen, toluen, ksilenler ve etil benzendir. Bu bileşikler, kullanım yerlerinin fazlalığı nedeniyle, sanayide çok miktarda üretilirler. Yurdumuzda petrokimyasal maddelerin üretimini yapan Petkim Petrokimya A.Ş. İzmir Alağa Tesislerinde, pek çok kimyasal madde (polimerler, akrilonitril, etilen glikol, klor, benzin, fuel oil, v.s.) yanında, "Aromatikler Fabrikası" nda temel aromatik bileşikler de üretilmektedir; bunlar benzen (126000 ton/yıl), o-ksilen (65000 ton/yıl), p-ksilendir (132000 ton/yıl). Ayrıca ürün olarak toluen üretimi de imkan dahilindedir.

Aromatikler Fabrikası yedi proses ünitesinden oluşur. Ham madde, etilen fabrikasından alınan piroliz benzin ile İzmir rafinerisinden alınan naftadır. İlk ünite, piroliz benzin içindeki çift bağlar doyurulur, kükürt, azot ve oksijen giderilir. İkinci ünite, naftadaki naftenler dehidrojenasyon ve izomerizasyona; parafinler izomerizasyon, dehidrosiklizasyon, dehidrokraking ve demetilasyona; aromatik bileşikler de dealkilasyon reaksiyonlarına sokulur. Üçüncü ünite, ekstraksiyon ve fraksiyonlama ile benzen ve toluen ürünlerinin elde edildiği ünite. Dördüncü ünite, benzen ve ksilenler karışımını artırmaya yönelik transalkilasyon reaksiyonları gerçekleştirilir. Ksilen Ayırma Ünitesi de denilen beşinci ünite, bir, iki, üç ve yedinci ünitelerden alınan uygun akımlardan o-ksilen ve ağır aromatikler elde edilir. Altıncı ünite, sıvı-katı ekstraksiyonu ve adsorbsiyon işlemlerinin olduğu ve p-ksilenin elde edildiği bölümdür. Yedinci ünite, m-ksilen ve etil benzenden, katalitik izomerizasyon reaksiyonu ile o-ksilen ve p-ksilen elde edilir.

Bu kısa açıklamalardan da görüldüğü gibi Aromatikler Fabrikası teknoloji yoğunluklu, oldukça büyük ve karmaşık bir kimyasal tesistir. Bu çalışmada fabrikayı oluşturan yedi ünitelerden, gerek fiziksel ve gerekse kimyasal reaksiyonlar bakımından çeşitlilik içeren, "Nafta Hidrojenleme (NHT) ve Platforming Ünitesi" olarak tanımlanan ikinci ünite incelendi.

Ünitenin ham maddesi nafta, rafineriden alınır. İlk olarak hafif, orta ve ağır olmak üzere üç fraksiyona ayrılır. Hafif ve ağır nafta Etilen Fabrikasına gönderilir; çalışmalar orta nafta (S 204) fraksiyonunda gerçekleştirilir.

S 204, 115-173 °C kaynama aralığında, 6-9 karbonlu parafinik, naftenik ve aromatik içeren hidrokarbonlar karışımıdır. Bu akım, ikinci aşamada Nafta Hidrojenleme işlemi ile hidrojenleme reaksiyonuna sokularak doymamış hidrokarbonlar ve kükürten arındırılır. Üçüncü ve son aşama "Platforming" işlemleridir. Burada seri bağlı üç reaktörde sırasıyla: izo-parafinler n-parafinlere, n-parafinler naftenlere, naftenler aromatlara dönüştürülür.

DeneySEL veriler ve yapılan hesaplamalar, izo-parafinlerin % 54,78' inin n-parafinlere, n-parafinlerin % 94,03' ünün naftenlere ve naftenlerin de % 89,88 oranında aromatik bileşiklere dönüştürülebildiğini göstermiştir.

SYNOPSIS

It's a fact that benzene, toluene, xylenes and ethyl benzene are the most important basic compounds of the aromatic hydrocarbons. Since these compounds have been used in large amounts in industry, considerable amounts of them have been produced. In Turkey, in Petkim Petrochemicals Company, many polymers, acrylonitrile, ethylene glycol, chloride, benzene, fuel oil and others have been produced. In Aromatic Plant many basic aromatic compounds which are benzene (126000 ton/year), o-xylene (65000 ton/year), p-xylene (132000 ton/year) have also been produced. The toluene production is also possible.

The Aromatics Plant consists of seven process units. The raw material of these units are the byproduct of ethylene plant; Pyrolysis benzene and byproduct of Izmir refinery; Naphta. In the first unit the unsaturated bonds of pyrolysis benzene meanwhile become saturated, desulfurisation, denitrification and deoxidation steps occur. In the second unit naphthens of Naphta undergo dehydrogenation and isomerisation reactions. Paraffins undergo isomerisation, dehydrocyclisation, dehydrocracking and demethylation reactions respectively. Aromatic compounds become dealkylated in dealkylation reaction. In the third unit benzene and toluene products are produced via extraction and fractionation procedures. Transalkylation reactions take place at the fourth unit on the occasion of to enrich the mixture of benzene and xylenes. In the fifth unit which is also known as xylene separation unit, the stream of first, second, third and seventh units becomes together and forms heavy aromatics. The sixth unit at which the liquid-solid extraction and adsorption occurs, p-xylene has been produced. In the seventh unit o-xylene and p-xylene have been produced respectively via catalytic isomerization reactions from m-xylene and ethyl benzene.

As can be seen above, Aromatics Plant is a huge and quite complex chemical factory. In this work, the second unit of the factory was reviewed which includes both physical and chemical processes. This unit is also known as Hydrogenation of Naphta and Platforming Unit.

The raw material of the unit was taken from refinery. Firstly naphta is separated into three fractions; light, middle and heavy naphta are sent to ethylene plant. Production is achieved in the middle naphta fraction (S 204).

At the boiling point of between 115-173 °C, S 204 is the mixture of paraffin, naphthens and aromatic hydrocarbons having 6 to 9 carbons.

The second step is the hydrogenation of naphta and separation from sulfur. Third and the last step is the platforming process. In the series connected to three reactors, iso-paraffins are transformed to paraffins, naphthens and aromatics, respectively.

Experimental data's and calculations show that 54.78% of iso-paraffins can be transformed into n-paraffins, 94.03% of n-paraffins to naphthens and 89.88% of naphthen to aromatic compounds respectively.

1.0. GİRİŞ

Birçok yıl boyunca kimyacılar, aromatik karakteri tanımak için büyük bir gayret sarfetmişler ve ondokuzuncu yüzyılda alifatik bileşiklerden son derece farklı olan aromatik bileşiklerin farkına varmışlardır (Lloyd, 1989; Gorelik, 1990; Stevensen, 1986). Biçim olarak yapılan tanımlara göre aromatik bileşikleri, gösterdiği özel kararlılık ve katılma reaksiyonlarından daha kolay yerdeğiştirme reaksiyonları vermesi karakterize etmiştir (Köster, 1991; Zhou et. al, 1972). 1925'de Armit ve Rabinson, benzen halkasının aromatik özelliğinin, aromatik altıgen olan kapalı bir halkadaki elektron varlığı ile ilgili olduğunu kabul etmiştir. Ancak o dönemlerde bir halka şeklinde olduğu düşünülen benzen halkasının diğer halkalara benzeyip benzemediği belirlenememiştir (Jones, 1969). Magnetik tekniklerin bulunması ile, başta NMR olmak üzere, kapalı halkada bulunan elektronların bir bileşiğe benzeyip benzemediğinin belirlenmesi mümkün olmuştur.

Bir molekülün aromatik olabilmesi için gerekli yapısal özelliklerden biri, molekülün halkalı ve düzlemsel olmasıdır. Halka ya da halkalardaki her bir atomun halka düzlemine dik p orbitali bulunmalıdır. Sistem bu özelliklere uymuyorsa, pi elektronları tam delokalize olmamıştır. Bu üç ölçüte uyulup uyulmadığı çoğu kez organik bileşiğin formülünden anlaşılabilir. Aromatik bileşiklerin çizgi-bağ formülü halkada birbirini izleyen tek ve çift bağların bulunduğunu gösterir. Ancak birbirini izleyen tek ve çift bağlı, aromatik olmayan halkalı organik bileşikler de vardır. İşte siklooktatetraen böyle bir bileşiktir, hidrojen halojenürler ve halojenler ile ketılma tepkimesi verir. Bu tepkimeler tipik alken tepkimeleridir. Benzen ve diğer aromatik bileşikler için tipik değildir. Siklooktatetraen düzlemsel değildir, ancak tüp şeklinde bir yapı ile gösterilir.

Siklooktatetraenin düzlemsel olmayışı sorusunu yanıtlamak için Hückel kuralı denen dördüncü bir ölçüt getirmeliyiz.

1931'de Alman kimyacı Erich Hückel, tek halkalı düzlemsel bir bileşiğin aromatik olabilmesi için $(4n+2)$ pi elektronuna sahip olması gerektiğini ileri sürmüştür. Burada n pozitif bir tamsayıdır. Hückel kuralına göre 2, 6, 10, ve 14 pi elektronu taşıyan halkalar aromatik olabilir; 8 ve 12 pi elektronu taşıyan halkalar aromatik olamaz. Bu sebeple, düzlemsel bir yapıya sahip olan siklooktatetraen aromatik değildir.

Molekülün aromatik olabilmesi için bütün pi elektronları ortaklaşa kullanılmalıdır ve bütün bağlayıcı orbitaller dolu olmalıdır. Böyle bir sistem, aromatik kararlılık için gerekli tam ve maksimum örtüşmeyi sağlar. pi orbitallerinden bazıları dolu olmazsa (yani ortaklaşa kullanılmamış pi elektronu varsa), örtüşme maksimum olmaz ve bileşik aromatik değildir.

Benzenin altı pi elektronu ve üç tane bağlayıcı pi orbitali vardır. Üç pi orbitali tam doludur. Bütün pi elektronları ortaklaşa kullanılmıştır ve benzen aromatiktir.

Benzen aromatik bileşiklerin en basitidir. Benzen ilk kez 1825' de Michael Faraday tarafından, Londra'daki gaz borularında biriken yağimsı kalıntılardan elde edilmiştir. Günümüzde benzen, süstitüe benzen ve diğer aromatik bileşiklerin ana kaynağı petroldür. (1940' lara değin ana kaynak kömür katranıydı). Bu kaynaklardan elde edilen aromatik bileşik çeşitleri hidrokarbonlar, fenoller ve aromatik heterohalkalılardır (Fessenden et. al, 1990).

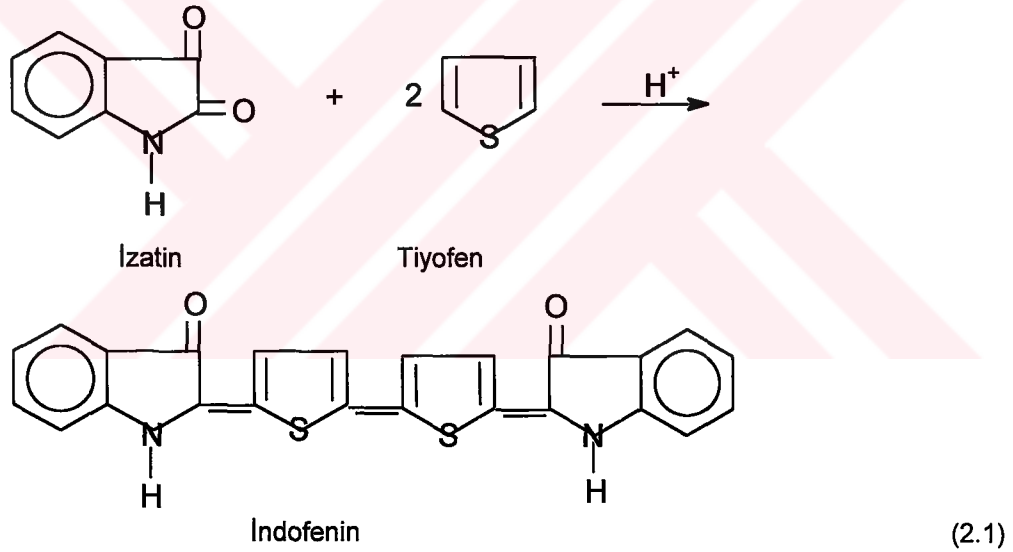
Bu çalışmada, ALIĞA PETKİM Aromatikler Fabrikasından alınan numunelerdeki aromatikleşme oranı gaz kromatografisi yöntemi ile izlendi ve aromatikleşme sonucu oluşan ürünlerin spesifik özellikleri incelendi.



2.0. AROMATİK HİDROKARBONLARIN KİMYASI VE TEKNOLOJİSİ

2.1. Aromatik Hidrokarbonların Kimyası

Kömür havasız şartlarda ısıtılırsa hava gazı, gaz suyu ve katran verip geriye kok kalır. Hava gazı içerisinde % 52 CH₄, % 5 CO, % 2 CO₂, % 5 N₂ ve % 4 olefinler vardır. Bu bileşim benzeni alınmış hava gazı içindir. Hava gazındaki benzeni gazdan ayırmak için gaz, katran içinden geçirilir. Katran benzeni absorbe eder. Katran organik maddeler elde etmek için çok önemli bir kömür fraksiyonudur. İçerisinde birçok fenoller, azot içeren bazlar ve benzen, toluen, o, m, p-ksilenler, inden, naftalin, α-metilnaftalin, β-metilnaftalin, difenil, antrasen, piren ve ksiren gibi aromatik hidrokarbonlar vardır. Bununla birlikte katranda siklopentadien, parafinler, olefinler ve tiyofen de bulunur. Tiyofen, Victor Meyer tarafından keşfedilmiştir. Victor Meyer teorikte benzenin sülfürik asit ve izatin ile mavi renkli bir bileşik verdiği düşünmüştü ve bu bileşimin tiyofen olduğunu farkına varmıştır (Oskay, 1975).



2.1.1. Elde Edilmesi

a) Wurtz – Fittig Reaksiyonu ile: Alifatik hidrokarbonlar için Wurtz tarafından bulunan bu yöntem Fittig tarafından aromatik serilere de uygulanmıştır.



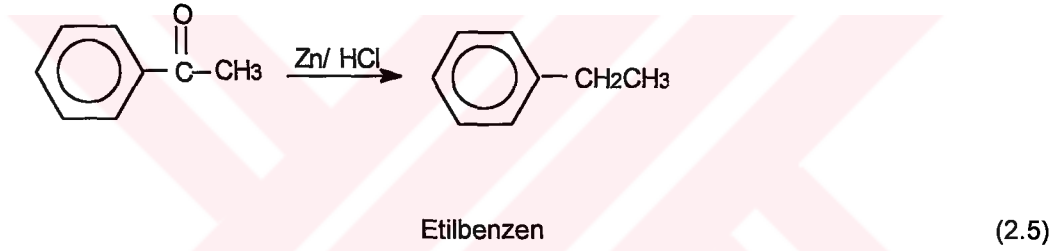
b) Friedel – Crafts Reaksiyonu ile:



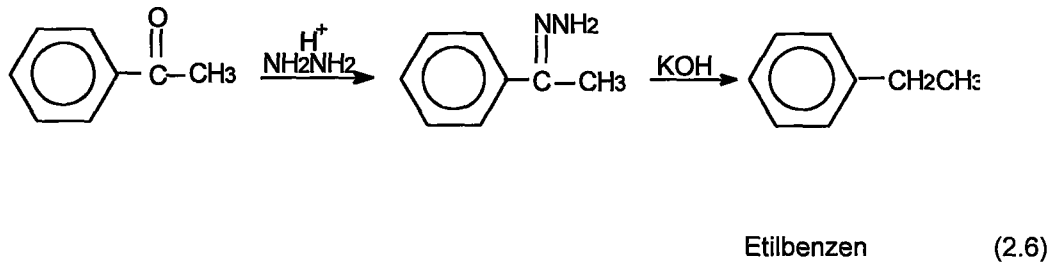
RX (alkil halojenür) yerine ArX (aril halojenür) ve AlCl₃ yerine FeCl₃, SnCl₄, BF₃, ZnCl₂, de kullanılabilir.

Friedel – Crafts reaksiyonunda mono alkillenmiş ürün, alkillenmemiş üründen daha kolay reaksiyona girdiğinden mono alkillenmiş ürün yanında di, tri, tetra ve penta alkillenmiş ürünler de oluşur. Düşük sıcaklıklarda ve az miktarda AlCl₃ ile o- ve p- ürünler yüksek sıcaklıklarda ve fazla miktarda AlCl₃ ile m - ürünler ele geçer.

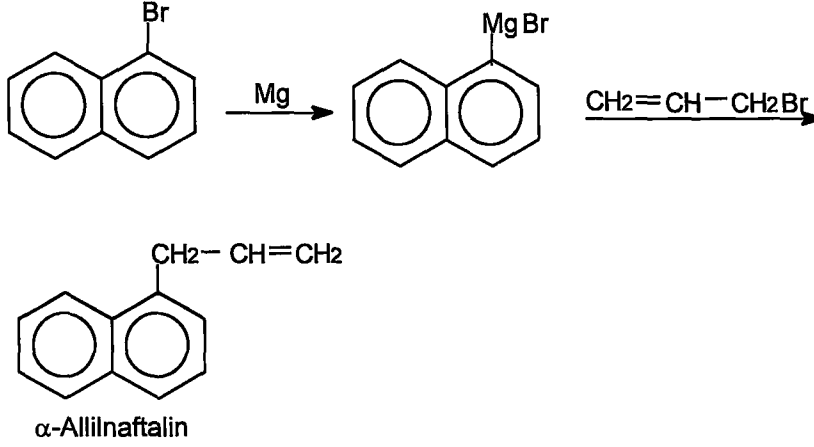
c) Clemmensen İndirgenmesi: Aromatik veya alifatik ketonlar, çinko amalgam ve hidroklorik asit ile kaynatılırsa aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ele geçer.



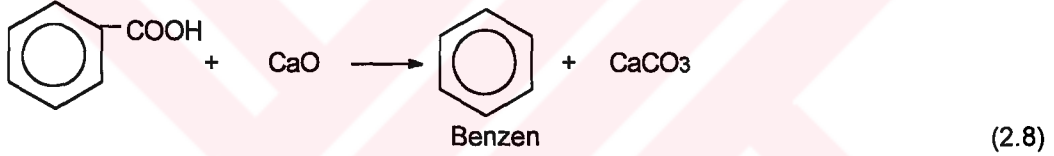
d) Wolf – Kischner İndirgenmesi ile: Aldehid ve ketonlar, hidrazin ve sodyum hidroksit ile, yüksek kaynayan bir sıvı içinde ısıtılırsa alifatik ve aromatik hidrokarbonlar ele geçer.



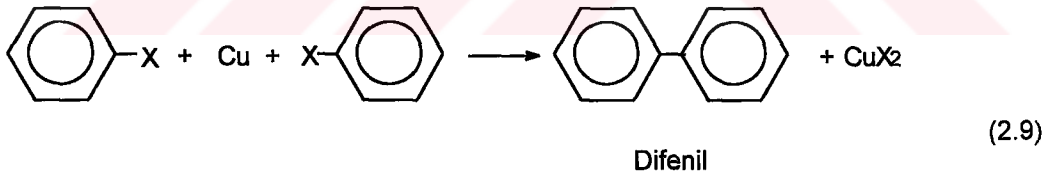
e) Grignard Sentezleri ile :



f) Karboksilli Asidlerin Dekarboksilasyonu ile: Benzoik asit, kalsiyum oksitle ısıtılırsa dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu benzen oluşur. Karboksil grubu aktive olmuş bileşiklerle yapılan reaksiyonda kalsiyum oksit kullanmak gerekmez.



g) Ullman Reaksiyonu ile :



2.1.2. Özellikleri

Fiziksel Özellikler

Alifatik ve halkalı hidrokarbonlar gibi, benzen ve diğer aromatik hidrokarbonlar da polar değildir. Suda çözünmezler, ancak dietiler, karbon tetraklorür ya da heksan gibi organik çözücülerde çözünürler. Su ile azeotropik karışım oluşturma özelliği vardır (%91 benzen - % 9 H₂O azeotrop, sabit bileşimde damıtılır ve 69.4 °C de kaynar). Benzende çözünen maddeler, azeotropun damıtılması ile kolaylıkla kurutulur.

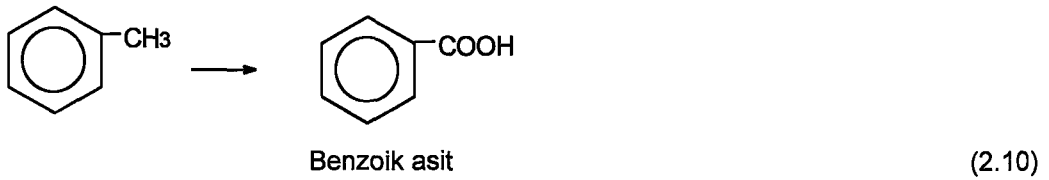
Aromatik hidrokarbonların erime ve kaynama noktaları (Çizelge 1.1) apolar organik bileşiklerinkine benzemesine karşın, p-ksilenin erime noktasının m-ksilenin erime noktasından daha yüksek olduğuna dikkat edilmelidir. Yüksek erime noktası p-disübstitüe benzenlere özgüdür. p-izomeri, o- ya da m- izomerinden daha simetriktir ve katı halde daha az simetrik o- ve m-izomerlerden daha kuvvetli ve daha düzgün kristal örgüsü oluştururlar (Noller, 1993).

ÇİZELGE 1. 1: BAZI AROMATİK HIDROKARBONLARIN
ERİME VE KAYNAMA NOKTALARI

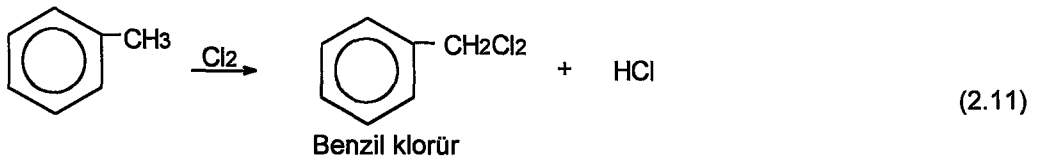
İsim	Erime noktası, ° C	Kaynama Noktası, ° C
Benzen	5.5	80
Toluen	-95	111
o-ksilen	-25	144
m-ksilen	-48	139
p-ksilen	13	138

Kimyasal Özellikler

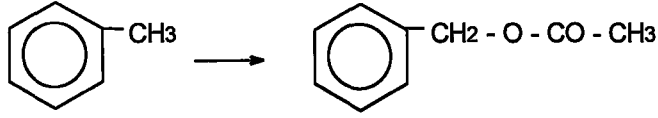
a) Oksitleme: Doymuş hidrokarbonlar basınç altında oksijen, seyreltik nitrik asit, potasyum dikromat – sülfürik asit veya alkali permanganat ile oksitlenmediği halde, toluen bu şartlar altında oksitlenerek benzoik asit verir. O halde fenil grubu, bağlı olduğu karbon atomlarının hidrojen atomlarını aktive eder.



b) Klorlandırma: Yukarıda bahsedilen bu aktivasyon, toluenin klorlandırılmasında da göze çarpar. Toluene ışıkta kolaylıkla benzil klorür verir. Reaksiyona devam edilirse benzoil klorür veya benzotriklorür elde edilir.



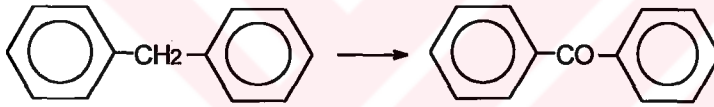
c) Doymuş hidrokarbonların kurşun tetra asetat ile reaksiyona girmemesine karşılık toluen, kurşun tetra asetat ile reaksiyona girerek benzil asetata dönüşür.



Benzil asetat

(2.12)

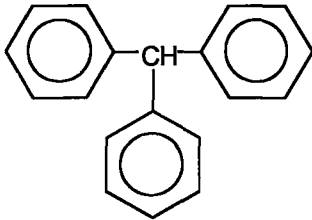
Bu reaksiyonlara yalnız monoalkillenmiş aromatik hidrokarbonlar değil birkaç kez alkillenmiş aromatik hidrokarbonlar da girer. Örneğin ksilenler (o-, p- veya m-) oksidasyon ile karşılık gelen dikarboksilli asitlere dönüşür. Aromatik halkaya bağlı alkil grubu ne kadar uzun olursa olsun oksitlenme sonucu aromatik halkaya direkt olarak bağlanmış karboksilli asitler ele geçer. Halkaya tersiyer alkil grupları bağlı olduğu zaman bileşik oksidasyon ile değişmez. Çünkü oksidasyon için halkaya bağlı karbon atomunda en azından bir hidrojen atomu bulunması şarttır. Bu şartlar altında difenilmetan benzofenon; trifenilmetan ise çok kolaylıkla (3 fenil grubu etkisi) trifenilkarbinol verir.



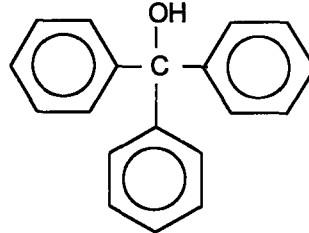
Difenilmetan

Benzofenon

(2.13)

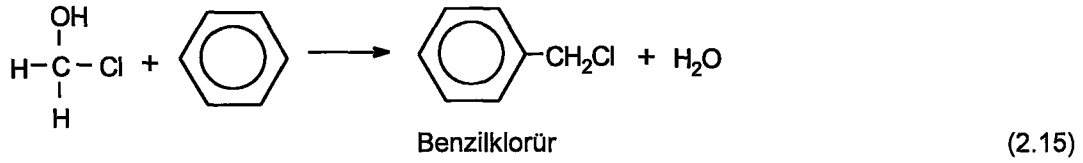
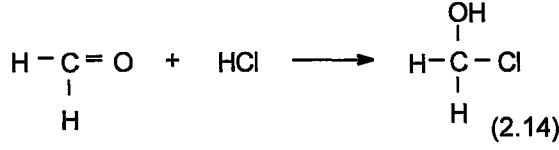


Trifenilmetan



Trifenilkarbinol

d) Blanc Reaksiyonu (Klor Metilasyon): Aldehitler, klorlu hidrojen ve çinko klorür veya alüminyum klorür karışımı ile ısıtılırsa, aromatik halkadaki hidrojen atomu klor metil grubu ile yer değiştirir (Blatt, 1993).



2.2 Aromatik Hidrokarbon Üretim Teknolojileri

Aromatik hidrokarbonların çok fazla üretim teknolojileri olmakla birlikte bunlardan en önemlisi UOP' dir (Universal Oil Pruduct). Ancak katalizör bazında üretim yapan Criterium, Krupp Uhde, Fluor Daniel ve bunlar gibi birçok ülkede, üretim yapan çok sayıda firma bulunmaktadır. ALIĞA PETKİM Aromatikler Fabrikası UOP lisansı altında, 1980 yılında kuruluş çalışmalarına başlamış ve 1985' den bu yana da faaliyetlerini sürdürmektedir.

2.2.1. Üretim Prosesi

ALIĞA PETKİM Aromatikler Fabrikası yedi ana proses ünitesinden meydana gelmiştir.

BİRİNCİ ÜNİTE (LT UNIBON ÜNİTESİ)

İki kademedede tamamlanan bu prosesin ilk kademesinde, piroliz benzin içindeki diolefin ve stirenin çift bağları, H₂ ile reaksiyona sokularak bu maddelerden arındırılır ve mono olefinler doyurulur. Bu reaksiyonlar için hidrojen katalizör kullanılır. Besleme, katalizör seçimi ile şartları etkiler, fakat esas reaksiyon kimyası değişmez.

Katalizör:

Bu prosesin katalizörleri, alüminyum bazına emdirilmiş metal oksitlerdir (Goldstien et. al, 1967).

Birinci reaksiyon katalizörü, alüminyuma emdirilmiş kobalt, molibden, platin veya palladyum oksit olabilir. Bu katalizör hidrojenasyon reaksiyonlarını hızlandırır. Besleme yapısına bağlı olarak katalizör üzerinde polimer oluşur. Bu da hidrojen ile uzaklaştırılır. İkinci reaksiyon katalizörü, alüminyum üzerinde kobalt veya nikel ve molibden oksitleri ihtiva eder. Bu katalizör, kükürt, azot ve oksijen ayrılması ile mono olefin doyurulması reaksiyonlarını hızlandırır.

Proses Akışı:

Piroliz bezin (kızdırma benzini) fraksiyonlama kolonuna gönderilir. Burada destilasyona tabi tutulur. Gum ve ağır aromatikler kolonun dibinden alınır. Kolonun üstünden çıkan ürün birinci reaktöre gönderilir. Oluşan hidrojen, Platforming Ünitesinden alınır. Bu reaktörde çifte bağlı diolefinler ve stiren, hidrojen ile doyurularak tek bağlı parafinik yapıya dönüşür. Birinci reaktör çıkışı soğutulduktan sonra seperatöre gelir. Burada sıvı ile gaz fazı ayrılır. Hidrojen gazının bir kısmı birinci reaktöre tekrar gelirken diğer kısım pentan ayırıcı kolona gider. Bu kolonun üst ürünü C6, C5, C4, C3 (diolefinik, parafinik, naftenik, olefinik) ve eser miktarda C1 ile H₂ içerir. Bu ürünler fuel gaza gönderilir. Dip ürünü ikinci reaktöre gönderilir. Bu üründe benzen, toluen, C8 aromatikleri, C7 (diolefinik, parafinik, naftenik, olefinik), C8 (diolefinik, parafinik, naftenik, olefinik), C9 (fosforlu, oksijenli, azotlu diolefinik yapılar) maddeler bulunur. Bu akışın içinde ayrıca kükürtlü ve azotlu bileşikler de bulunur. Pentan ayırıcı dip ürünü ikinci reaktöre pompalanır. Bu akımın büyük bir kısmı hidrojen ile birleştikten sonra reaktöre girer. Bu reaktörde meydana gelen kimyasal reaksiyonlara göre; kükürt uzaklaştırılır, azot ve oksijen giderilir, olefinler doyurulur.

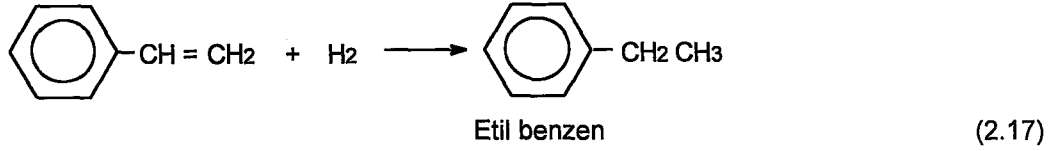
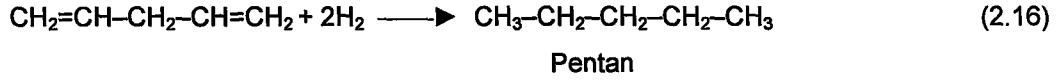
Azot giderilmesi sonucu oluşan amonyak, soğutucularda amonyum tuzu olarak çöker. Bu tuzu çözmek için soğutuculara akım girmeden önce su enjekte edilir. Reaktör çıkışı soğutulduktan sonra seperatöre gelir. Burada hidrokarbonların su ve gaz fazı ayrılır.

Seperatör dibinden çıkan hidrokarbon sıvısı ikinci pentan ayırıcıya gider. Hafifler üstten alınır ve fuel gaz elde edilir.

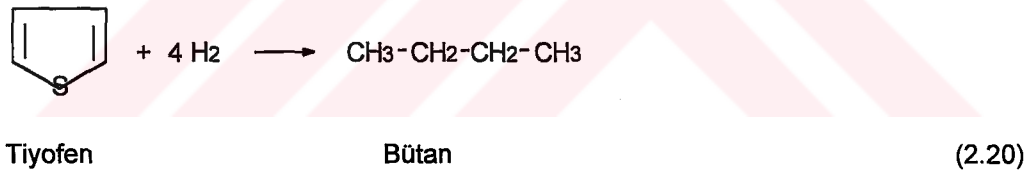
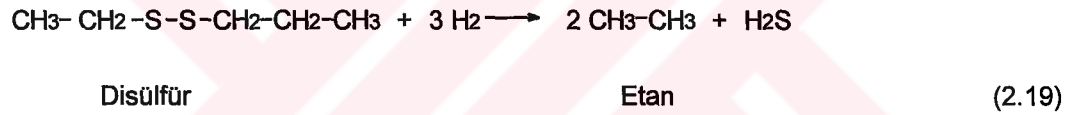
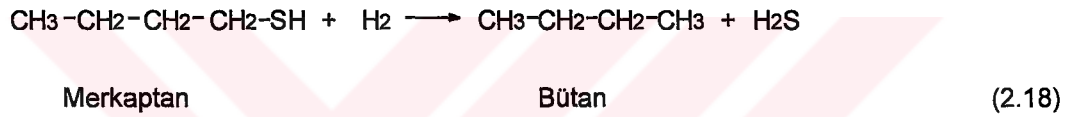
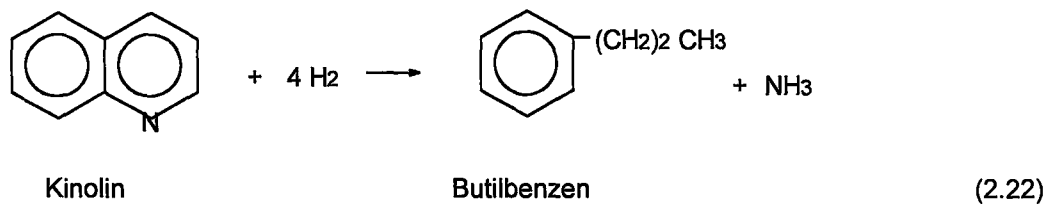
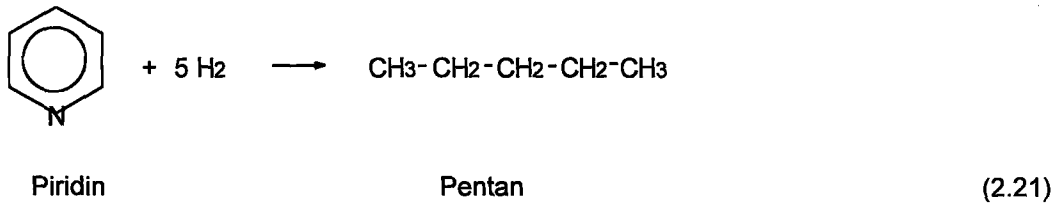
Pentan ayırıcı kolonun dibinden gelen akış, İkinci Üniteden gelen nafta akışı ile birleşerek sıyrıcı kolona verilir. Bu kolonun üzerinden benzen ve toluence zengin akış, Sülfolan Ünitesine gönderilir. Kolonun altından çıkan ksilence zengin olan akış, Ksilan Ayırma Ünitesine gider.

Reaksiyon Mekanizması:

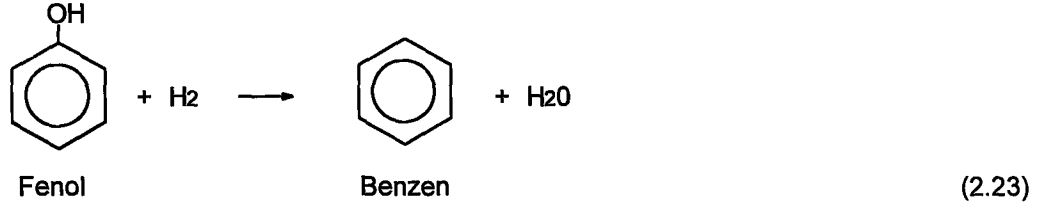
Birinci reaktörde oluşan kimyasal reaksiyonlarda, çift bağılı diolefinler ve stiren, hidrojen ile doyurularak parafinik yapıya dönüşür.



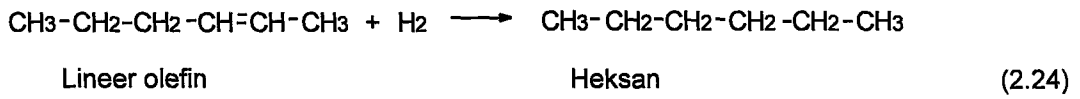
İkinci reaktörde de kükürt uzaklaştırılır, azot, oksijen giderilir ve olefinler doyurulur.

1-Kükürdün Uzaklaştırılması:**2-Azot Giderilmesi:**

3-Oksijen Giderilmesi:



4-Olefinlerin Doyurulması:



Halkalı olefinler de aynı şekilde doyurulur.

İKİNCİ ÜNİTE (NAFTA HİDROJENLEME VE PLATFORMİNG ÜNİTESİ, PLT)

İkinci ünite de hidrojenleme ve platforming prosesi uygulanır. Bu üniteye besleme olarak gelen nafta, C6 – C11 arasında parafin, naften ve aromatikleri ihtiva eder. Aromatik miktarı yaklaşık % 10 kadardır.

Platforming prosesinin amacı naften ve parafinlerden aromatikleri elde etmektir.

Nafta içinde bulunan aromatik hidrokarbonlar, proses sırasında değişmeden kalırlar. Naftenlerin çoğu hızlı ve etkili olarak aromatlara dönüşürler. Bu, platforming prosesinin esas reaksiyonudur. Ancak parafinlerin dönüşümü oldukça güçtür.

Besleme olan nafta, hafif nafta ve ağır nafta diye ayrılabilir. Hafif nafta, fazla parafin daha az naften, ağır nafta ise daha çok naften, az miktarda parafin ihtiva eder. Ağır nafta proses için daha kolay ve etkilidir.

Katalizör:

Bu ünite de metal ve asit katalizörleri kullanılır. Fakat kullanılan bu katalizörler her reaksiyon için spesifiktir.

Naftenlerin dehidrojenasyonu reaksiyonunda ve demetilasyon reaksiyonunda metal katalizör kullanılır. Bunlar genellikle platin katalizörlerdir. Parafin izomerizasyonu reaksiyonunda asit katalizör kullanılır. Parafin dehidrosiklizasyonu reaksiyonunda ise her ikisi de kullanılır.

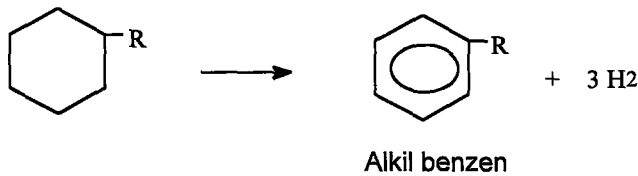
Proses:

Besleme, nafta fraksiyonlama kolonuna destile edilir. Hafif nafta, tepe ürünü olarak alınırken ağır nafta bu kolonun dibinden ön ayırıcı kolona beslenir. Hafif nafta, fraksiyonlama kolonu üst ürünü olarak Etilen Fabrikasına gönderilir. Ön ayırıcı kolonun dip ürünü olan ağır nafta da Etilen Fabrikasına gider. Bu kolonun üst ürünü C6 (az miktarda), C7 – C9 parafinik, naftenik, aromatik bileşikler ihtiva eder ve bu akım hidrojenleme reaktör beslemesi olarak reaktöre gönderilir. Sisteme H₂ gazı verilir. Burada olefinler doyurulur, kükürt uzaklaştırılır. Reaktör çıkışı seperatöre gelir ve burada gaz fazı ile sıvı faz ayrılır. Gaz fazı fuel gaz olarak gönderilirken seperatör sıvı fazı sıyırıcı kolona gönderilir. Burada safsızlıklar ve fuel gaz ayrılır. Kolonun dip kısmından çıkan benzen , C6 – C9 aromatikleri ve bunların olefinik, parafinik, naftenik bileşiklerini içeren akım, platforming beslemesi olarak platforming reaksiyon bölgesine gider. Burada aromatikleşme işlemi gerçekleşir. Bu bölgede üç reaktör mevcuttur. Düz zincirden aromatik halka elde edilir.

Birinci reaktörde izo-parafin yapıdaki bileşikler normal parafin yapısındaki bileşiklere dönüştürülür. İkinci reaktörde normal parafin yapısındaki bileşiklerden naftenik halka elde edilir. Üçüncü reaktörde ise naftenik bileşiklerden aromatik bileşikler elde edilir. Bu reaktörlerden çıkan akış, pentan ayırıcı kolona gelir. Bu kolonun tepesinden C5 ve daha hafif bileşikler çıkar. Kolonun dip kısmından çıkan ürün olan C8 – C10 aromatik izomerler kızdırma benzininden gelen akış ile birleşerek Ksilen Ayırma Ünitesindeki ksilen ayırma kolonuna gönderilir. Kolonun tepe ürünü C5 ve LPG üretimi için iki kolona gönderilir. Bu kolonlardan bir tanesi bütan ayırıcı kolondur. Bu kolonların dibinden LPG, tepesinden fuel gaz alınır.

Reaksiyon Mekanizması:

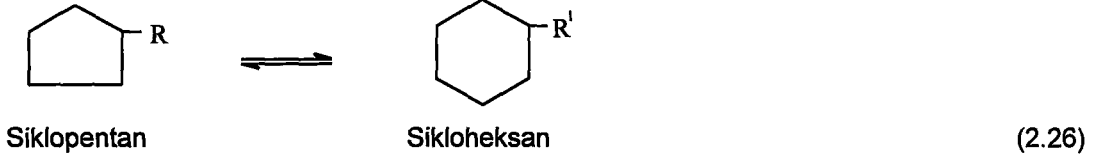
1-Naftenlerin Dehidrojenasyonu:



(2.25)

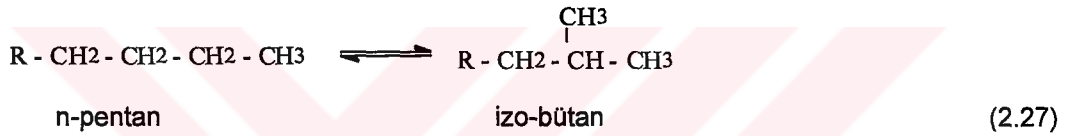
Naften dehidrojenasyonu çok istenen bir reaksiyondur. Aromatik hidrokarbonların yanında yan ürün olarak hidrojen elde edilir. Reaksiyon endotermiktir. Metalik katalizör ile hızlandırılır. Reaksiyonda ısı ve düşük basınç istenir.

2- Naften İzomerizasyonu:



Bu izomerizasyonda halka yeniden düzenlenir. Halka açılımı sırasında parafin oluşumu olasıdır. Bu nedenle reaksiyon kantitatif değildir ve proses şartlarına bağlıdır.

3- Parafin İzomerizasyonu:



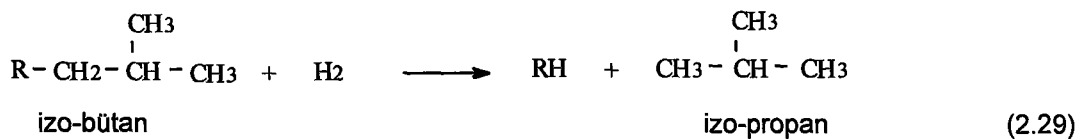
Bu reaksiyonda termodinamik denge, istenen dallanmış izomer yönüne çok az yönlendirilmiştir. Bu reaksiyon naftanın oktan sayısını artırır. Reaksiyonlar asidik katalizörler ile hızlandırılır.

4- Parafin Dehidrosiklizasyonu:



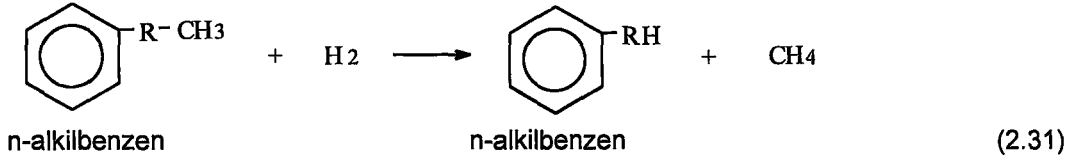
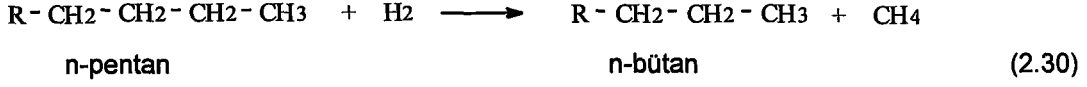
Bu reaksiyon oldukça zordur. Molekülün parafinden naftene yeniden düzenlenmesi güçtür. Parafinin siklizasyon basamağı, parafinin molekül ağırlığı artarken daha kolay gerçekleşir. Dehidrosiklizasyon için düşük basınç ve yüksek sıcaklık uygundur. Reaksiyonu hızlandırmak için metal ve asidik katalizörlerin her ikisi de gereklidir.

5- Dehidrokraking:



Hidrokraking reaksiyonu güçtür. Parafinlerin dehidrokraking reaksiyonları relatif olarak hızlıdır. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gereklidir.

6- Demetilizasyon:



Bu reaksiyon, yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir. Metal katalizör kullanılır.

7- Armatiklerin Dealkilasyonu:



Dealkilasyon reaksiyonu, yüksek sıcaklık ve basınç ile artar.

ÜÇÜNCÜ ÜNİTE (SÜLFOLAN ÜNİTESİ)

Ekstraksiyon ve fraksiyon kısımlarını içeren bu ünite de benzen ve toluen elde edilir. Ekstraktörde beslemeden elde edilen aromatikler, fraksiyon bölümünde destilasyon ile ayrılırlar.

Tipik besleme akımları, hidrolanmış piroliz benzin ve diğer aromatikçe zengin akımlardır. Ekstraktörde beslemeden ekstrakte edilen aromatikler, fraksiyon bölümünde ayrılır. Sıvı ekstraksiyonu, ekstraktif destilasyon ile elde edilen ürünün safiyeti ve geri kazanma, sülfolan solventinin değişik tip hidrokarbonlara olan seçicilik ve çözücülüğüne bağlıdır.

Solvent, aromatiklerden ekstrakte edilerek geri kazanılır. Aromatikçe fakir olan rafinattan solventin geri kazanılması için rafinat, su ile yıkanır.

Zengin solventte kalan aromatik olmayan bileşikler sıyırıcı kolonunda ayrılırlar ve ekstraktöre geri gönderilirler. Ekstraktan solventi geri kazanmak için geri kazanma kolonu vardır. Rafinatı yıkayan solventçe zengin sudan çözünmüş aromatik olmayan bileşikleri uzaklaştırmak için su sıyırıcı kolon vardır. Solvent rejeneratöründe solventin bozunmasından oluşan istenmeyen maddeler uzaklaştırılır.

Olefinleri uzaklaştırmak için aromatik ekstraktı kil ile muamele edilir ve sonra ürünü ayırmak için benzen, toluen, ksilen ve C9 aromatikleri geri dönüşüm kolonlarına gönderilir.

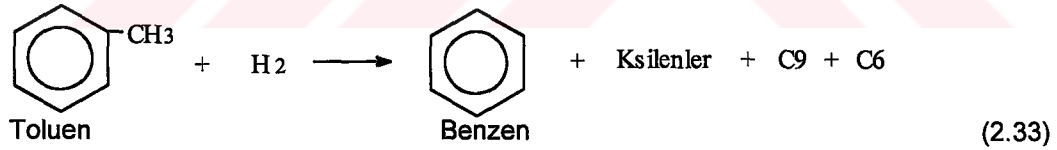
DÖRDÜNCÜ ÜNİTE (TATORAY ÜNİTESİ)

Bu ünite aromatiklerin transalkilasyonu için katalitik bir proses gerçekleşir. Toluen, benzen ve ksilen karışımına dönüşür. Fraksiyonlamadan gelen toluen ve ksilen fraksiyonlamadan gelen C9 aromatikler, hidrojen ve katalizörlerin bulunduğu reaktöre beslenir, burada transalkilasyon reaksiyonları meydana gelir.

Katalizör:

Bu ünite kullanılan katalizörlerin görevi, toluen ve ksilen gibi aromatik bileşiklerde meydana gelen transalkilasyon reaksiyonlarını hızlandırır.

Reaksiyon Mekanizması:



Proses:

Bu ünite, reaktör bölümü ve fraksiyonlama bölümünden oluşmuştur.

Reaktöre etilen ünitesinden gelen hidrojen ile ünite beslemesi girer. Reaktörde oluşan kimyasal reaksiyon sonucu; toluen, benzen ve ksilen karışımına dönüşür. Oluşan ürün, kondenser ve soğutucudan geçerek reaktör ürün seperatörüne gelir. Burada ürün iki faza ayrılır: Sıvı hidrokarbon ve hidrojen zengin gaz. Bu gazın büyük bir kısmı döngüye girerek Etilen Fabrikasından gelen hidrojen ile beslenir. Bu proses için H₂ safiyatı minimum % 80 mol olmalıdır.

Seperatördeki hidrokarbon fazı, sıyırıcı kolonuna gelir. Sıyırıcı dip ürünü, kil kulesine gönderilir. Buradan da benzen ve toluen fraksiyonlama bölümüne gider. Sıyırıcının fonksiyonu, kolon beslemesinden hafif hidrokarbonları sıyırmaktır. Sıyırıcıda daha hafif maddeler kolonun tepesine doğru buharlaşırken, ağır olan sıvı kolon dibinde toplanır. Üstten çıkan buharlar yoğunlaştırılır. Yoğunlaşan sıvının belli bir miktarı bütan ayırıcı kolona gönderilir.

BEŞİNCİ ÜNİTE (KSİLEN AYIRMA ÜNİTESİ)

Bu üniteye Ksilen Ayırma Ünitesi de denilebilir. Dört kaynaktan besleme yapılır.

A – İkinci ünite, pentan ayırıcı kolon dip ürünü.

Bu besleme miktar sırasına göre; C9 aromatikler, m-ksilen, C8 parafinler, o-ksilen, p-ksilen, etil benzen, C7 parafinleri, benzen içerir.

B – Birinci ünite, ikinci pentan ayırıcı dip ürünü.

Bu beslemede fazlalık sırasına göre; benzen, toluen, parafinik C6, parafinik C8, parafinik C7 bulunur.

C – Yedinci ünite, heptan ayırıcı dip ürünü.

D – Üçüncü ünite, toluen kolonu dip ürünü.

Proses:

İlk iki akış sıyırıcı ayırma kolonuna beslenirken, diğer ikisi benzen ve toluenden artılmış olduğundan doğrudan ksilen ayırma kolonuna verilir. Bu kolonun üst akışı altıncı üniteye, dip akışı ise o-ksilen ve ağır aromatiklerin eldesi için o-ksilen ayırma kolonuna gönderilir.

ALTINCI ÜNİTE (PAREKS ÜNİTESİ)

Proses:

Ksilen ayırma kolonunun tepesinden verilen akış kolona girer. Ekstrakt kolonuna giren besleme, sıvı – katı ekstraksiyon ve adsorpsiyonuna tabi tutulur. Burada p-ksilence zengin akım ile temiz desorbent ayrılır. Ekstrakt kolonu üst ürünü bitirme kolonuna gelir. Bitirme kolonunda p-ksilen

elde edilir ve dipten depolamaya gönderilir. Ekstrakt kolonu dip ürünü ise rafinat kolonuna gider. Burada temiz desorbent adsorbent kabına geri gönderilirken, yan ürün olan C8 aromatikler yedinci üniteye gider.

YEDİNCİ ÜNİTE (İZOMER ÜNİTESİ)

İzomer katalitik bir isomerizasyon prosesidir. İzomerizasyon ile denge durumundaki m-ksilen ve etil benzen, o-ksilen ve p-ksilene çevrilir.izomer ünitesi, reaktör bölgesi ve fraksiyon bölgesinden meydana gelmiştir.

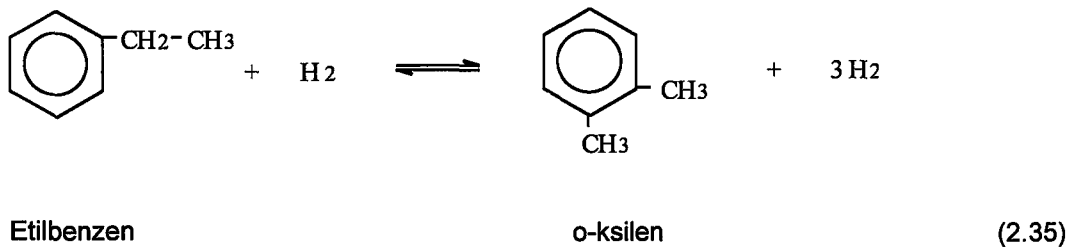
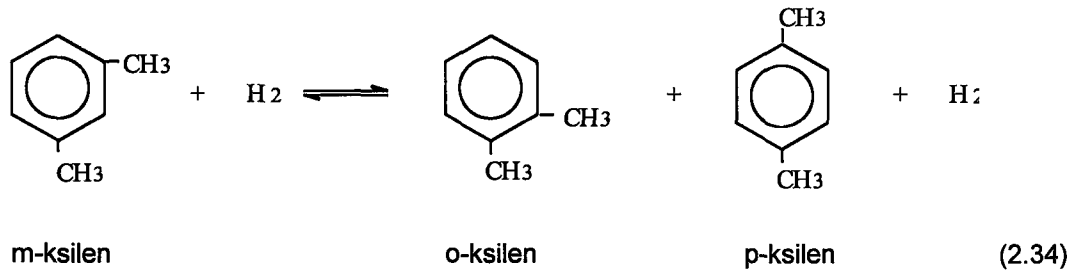
Katalizör:

Katalizörler, hem asit (halojen) hem de metal (platin) yapıda olan kısımlar ihtiva eder. İkinci ünite katalizörleri gibi oksijen, su, karbon dioksit, azotlu bileşikler ve metallere zehirlenirler. Besleme içinde izin verilen kükürt konsantrasyonu maksimum 1.0 ppm. dir.

Katalizörün asitlik etkinliğini arttırmak için klor ilavesi yapılır. Bunun için reaktör beslemesindeki klorun normal değeri 20 ppm. dir.

Azot, katalizörün asit fonksiyonu için bir zehirdir. Yedinci üniteye giren azot, amonyağa dönüşür. Amonyak da katalizör üzerinde klor ile etkileşerek amonyum klorür haline dönüşür. Böylece katalizör aktifliği azalır.

Reaksiyon Mekanizması:



Proses:

Altıncı üniteden gelen besleme, gaz ile birleşerek sabit yataklı reaktöre girer. Reaktörde ksilenler denge durumundaki ksilenlere, bir kısım etil benzen de ksilenlere dönüşür (Greenwood et. al, 1983).

Reaktör çıkışı soğutucudan geçerek seperatöre gelir. Hidrojence zengin gaz fazı ile sıvı faz ayrılır. Sıvı faz fraksiyonlama bölgesinde heptan ayırıcı kolona gider. Bu kolonun dip akışı, eser miktardaki olefinleri uzaklaştırmak için kil kulesine, oradan da ksilen ayırma kolonuna gönderilir. Heptan ayırıcı kolonunun üstünden çıkan buharlar soğutulup, gaz ile sıvı fazı seperatörde ayrılır.



3.0. HAM MADDELER, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Ham Maddeler

Bu çalışmada ham madde olarak Aliğa Rafinerisinden alınan ağır nafta, Petkim Etilen Fabrikasından gelen hidrojen zengin gaz ve kızdırma benzini kullanılmıştır. Ham maddelerin özellikleri Ek 2.1' de verilmiştir.

3.2. Numune Alma, Cihazlar ve Deneysel Yöntemler

3.2.1. Numune Alma

Numuneler, numune alma talimatına göre alınmıştır.

Alınan numune miktarı 1 litredir. Şişeler, numune alımından önce soğutulmuş ve ağzına kadar numune ile doldurulmuştur.

Numunenin alınacağı vanadan önce bir miktar numune akıtılmış ve temiz olan numune şişesi bir miktar numune ile çalkalandıktan sonra doldurulmuştur.

3.2.2. Cihazlar

Alev İyonlaşma Detektörlü (FID), HP 6890 model gaz kromatografisi cihazı: (gaz kromatografisine ilişkin teorik bilgiler Ek 3' de verilmiştir). Cihaz, ön kolon, Petrocol DH-100 kolon, HP Chemstation yazılımlı integratör ile desteklenmiştir.

Deneylerde, PİONA Analiz Cihazı (UOP 870) kullanıldı.

Ayrıca, fiziksel ve kimyasal testlerin yapıldığı; Spesifik Gravite Cihazı (ASTM D 1298), Destilasyon Cihazı (ASTM D 86), Kükürt Tayin Cihazından (UOP 727) yararlanıldı.

3.2.3. Deneysel Yöntemler

Çelik bir tank içinde getirilen sıvı numune, kapiler kolona injekte edilmiştir. Numune miktarı 0.5 µl' dir. Taşıyıcı gaz Azot gazıdır. Akış, 1.0 ml/dk Azot, 30 ml/dk Hidrojen, 300 ml/dk Havadır. Deneyde kullanılan detektör Alev İyonlaşma Detektörüdür (FID). Detektör sıcaklığı 250 °C' dir.

Enjektör sıcaklığı 200 °C ve split oranı 90/1' dir. Kolon sıcaklık programına göre ilk sıcaklık 35 °C, ilk zaman 30 dk, programlanan sıcaklık oranı 2 °C/dk, son sıcaklık 200 °C ve son zaman 18 dk' dir.



4.0. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI

4.1. Deney Sonuçları

Aşağıda verilen sonuçlar iki kısımda toplandı. Birinci kısımda, yedi üniteden oluşan Aliağa Petkim Aromatikler Fabrikasına bir bütün olarak bakıldı. Yedi üniteden oluşan kompleksin girdi-ışlem-ürün ilişkisi teorik olarak kısaca özetlendi ve basitçe şematize edildi. İkinci kısımda, çalışmamızı oluşturan ve komplekste ikinci ünite olarak adlandırılan, "Nafta Hidrojenleme ve Platforming Ünitesi"nde gerçekleşen reaksiyonlarla ilgili deney sonuçları toplandı.

4.1.1. Aromatikler Fabrikası

Aromatikler Fabrikasını oluşturan üniteler aşağıda kısaca tanımlandı ve birbirleriyle olan ham madde-ürün bağlantıları ayrıca şematik olarak gösterildi.

1) LT Unibon Ünitesi: Prosesin ham maddesi Etilen Fabrikasından gelen piroliz benzin; katalizör, alüminyuma emdirilmiş metal oksitlerdir. Ürün olarak, ağır aromatikler ve hafif hidrokarbonlar, Platforming Ünitesine giden ağır parafinik hidrokarbonlar, benzen ve toluence zengin akım (Sülfolan Ünitesine giden), ksilence zengin akım (Ksilen Ayırma Ünitesine giden) elde edilir.

2) Nafta Hidrojenleme ve Platforming Ünitesi: Prosesin ham maddesi rafinerilerden alınan naftadır. Katalizör olarak asid ve metal katalizörler kullanılır. Ürün olarak aromatik bileşikler (C8-C10 aromatik izomerler, Ksilen Ayırma Ünitesine giden), hafif ve ağır nafta (Etilen Fabrikasına giden), satışa giden LPG, fuel gaz ve hidrojen elde edilir.

3) Sülfolan Ünitesi: Prosesin ham maddesi, Etilen Fabrikasından gelen piroliz benzin, LT Unibon ve Platforming Ünitesinden gelen aromatikçe zengin akımlardır. Ekstraksiyon ve fraksiyon kısımlarını içeren bu üniteye ürün olarak benzen ve toluen elde edilir.

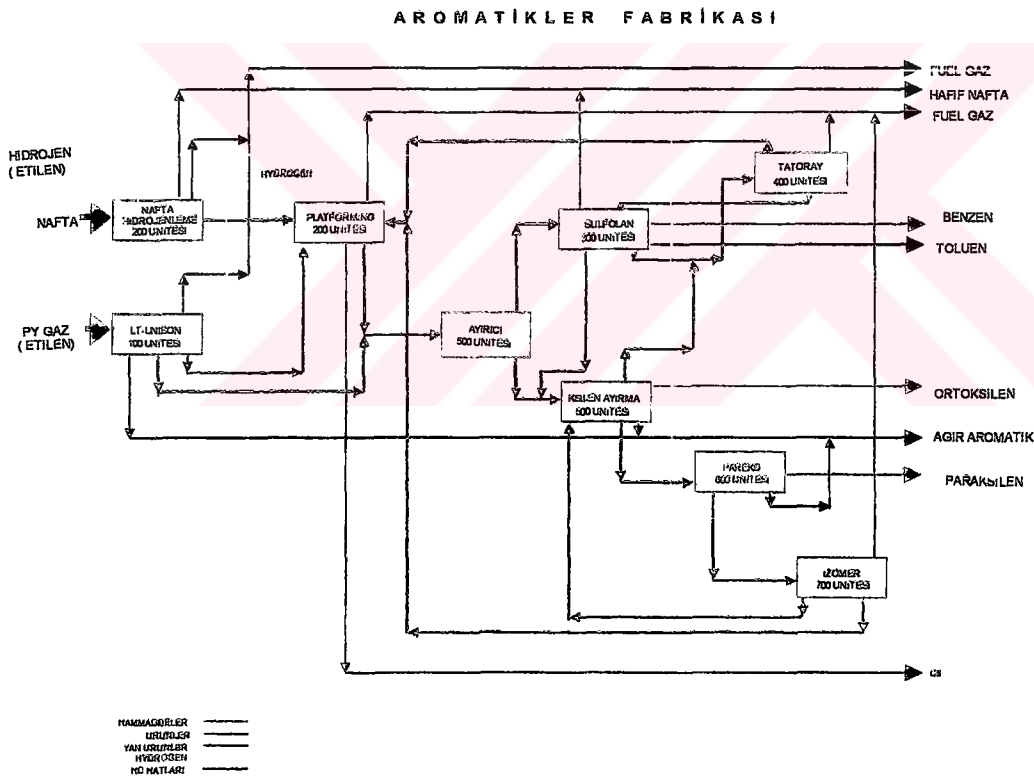
4) Tatoray Ünitesi: Prosesin ham maddesi, Etilen Fabrikasından gelen hidrojen ile Sülfolan Ünitesinden gelen toluence zengin aromatik akımdır. Ürün olarak fuel gaz ve hidrojen (İzomer Ünitesine giden) elde edilir.

5) **Ksilen Ayırma Ünitesi:** Prosesin ham maddesi dört kaynaktan gelen beslemelerdir. Bunlar; Platforming Ünitesinden, LT Unibon Ünitesinden, İzomer Ünitesinden ve Sülfolan Ünitesinden gelen aromatikçe zengin akımlardır. Ürün olarak ortoksilen ve ağır aromatikler elde edilir.

6) **Pareks Ünitesi:** Prosesin ham maddesi, Ksilen Ayırma Kolonunun tepesinden verilen akıştır. Üniteye gelen besleme ekstraksiyon ve adsorpsiyon işemlerine tabi tutulur. Ürün olarak paraksilen ve ağır aromatikler elde edilir. Yan ürün olan C8 aromatikler İzomer Ünitesine gönderilir.

7) **İzomer Ünitesi:** Prosesin ham maddesi Tatoray Ünitesinden gelen hidrojen ve Pareks Ünitesinden gelen ksilence zengin aromatik akıştır. Katalizör olarak metal ve asidik katalizörler kullanılır. Ürün olarak fuel gaz ve diğer ünitelere gönderilen aromatik akımlar elde edilir.

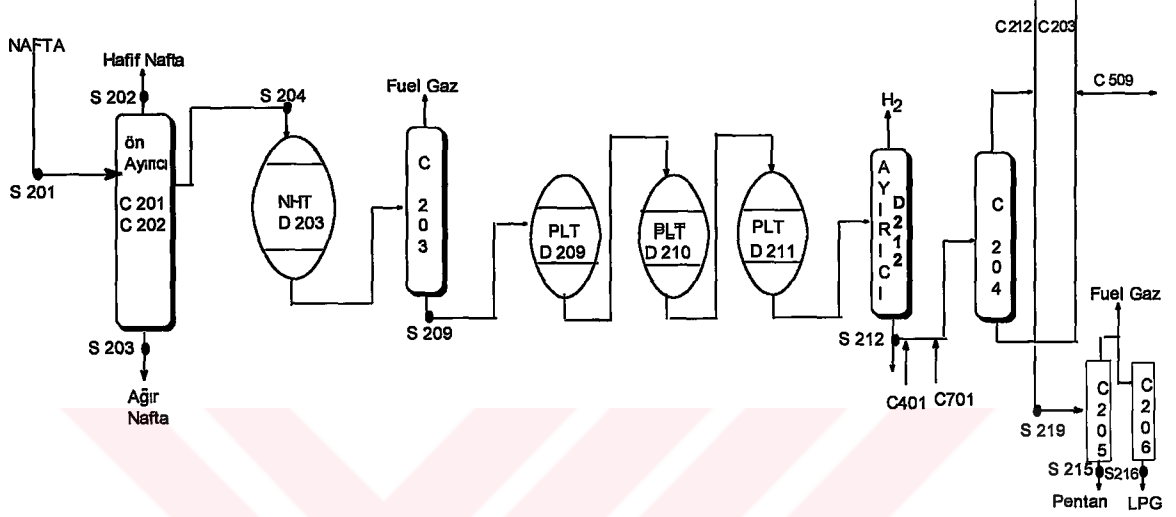
Bu yedi üniteden oluşan birbirleri ile olan ilişkileri aşağıda şematik olarak incelendi.



Şekil 4.1: Aromatikler Fabrikası

4.1.2. Nafta Hidrojenleme (Naphta Hidrotreating, NHT) ve Platforming Ünitesi

Bu ünite de Aromatikler Fabrikası ham maddelerinden olan naftadan, aromatik bileşiklerin elde edilmesi hedeflenir. Numunelerin kod numaraları ile izlenmesi amacıyla, deneysel çalışmaların yapıldığı Nafta Hidrojenleme ve Platforming Ünitesi şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



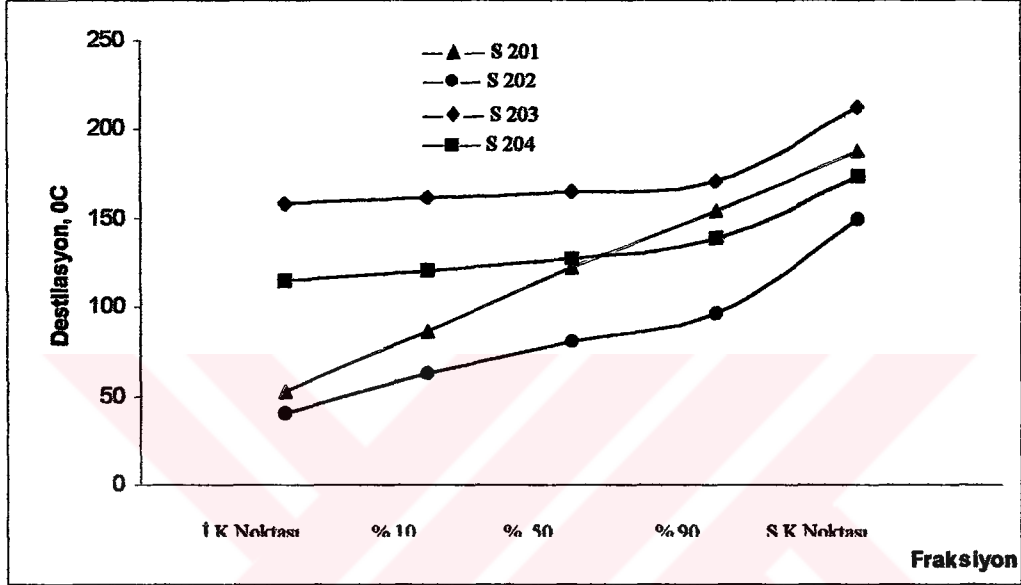
Şekil 4.2: Nafta Hidrojenleme ve Platforming Ünitesi

Bu ünite üç aşamada incelendi; (i) rafineriden alınan naftanın fraksiyonlarına ayrılması, (ii) hidrojenleme ve (iii) aromatikleşme. Bu üç aşamanın deneysel sonuçları aşağıda verildi.

(i) Naftanın Fraksiyonlarına Ayrılması:

Rafineriden alınan Nafta (S 201), seri bağlı iki ayırma kolonunda (C 201, C 202) Hafif Nafta (S 202), Ağır Nafta (S 203) ve Orta Nafta (S 204) olarak üç fraksiyona ayrılır. Bu fraksiyonların kimyasal ve fiziksel analizleri sayfa 31' de verilmiştir. Buradan alınan ve spesifik gravite ile destilasyon sonuçlarını gösteren değerler aşağıda verildi; bu sonuçlar ayrıca grafik olarak da gösterildi.

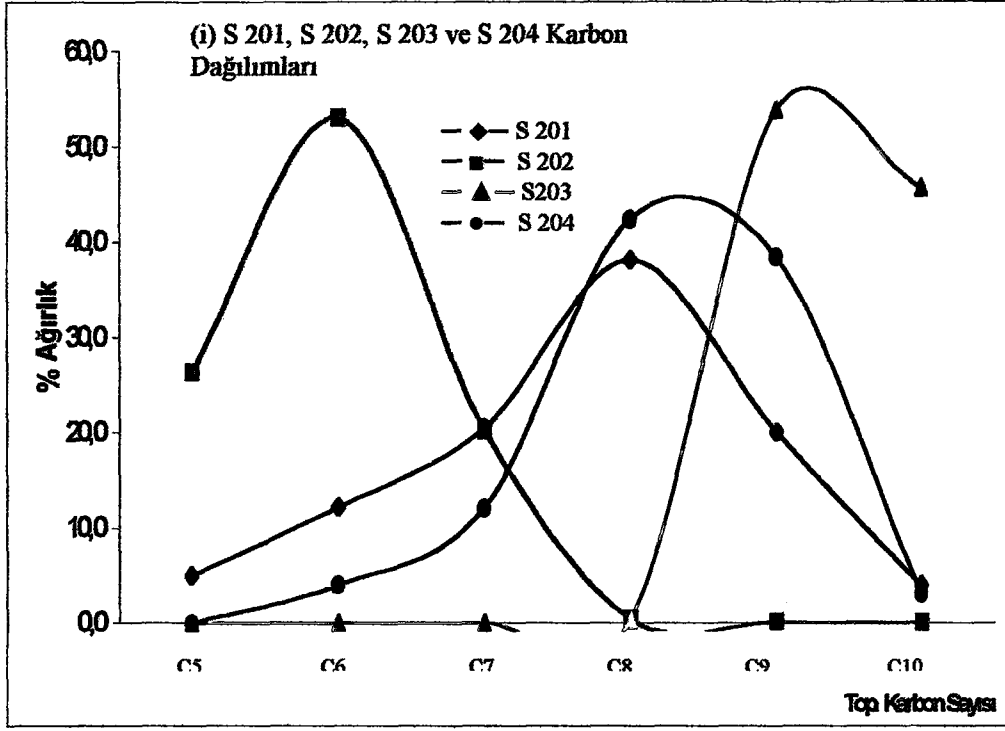
Özellik	Nafta S 201	Hafif Nafta S 202	Ağır Nafta S 203	Orta Nafta S 204	Test Metodu
Spesifik Gravite 60 F/60 F	0.7391	0.6777	0.7809	0.7500	ASTM D 1298
Destilasyon, °C					ASTM D 86
İ. K. Noktası	53	40	159	115	
%10	87	63	162	121	
%50	123	81	165	127	
%90	154	97	171	138	
S. K. Noktası	188	150	213	173	



Yapılan destilasyon deneyinde, 53 ile 188 °C kaynama aralığında olan Naftadan (S 201), 115 ile 173 °C kaynama aralığında olan Orta Nafta (S 204) olduğu görüldü.

Bu dört akıma ait hidrokarbonların, karbon sayısına göre dağılımı aşağıda görülmektedir; ayrıca sonuçlar grafik olarak da verildi.

	Nafta S 201	Hafif Nafta S 202	Ağır Nafta S 203	Orta Nafta S 204	Test Metodu
Karbon Sayısı Dağılımı					UOP744, UOP720
C5, toplam, % ağı.	5.0	26.3	-	-	
C6, toplam, % ağı.	12.2	53.0	-	4.0	
C7, toplam, % ağı.	20.5	20.2	0.1	12.1	
C8, toplam, % ağı.	38.2	0.40	0.4	42.4	
C9, toplam, % ağı.	20.1	0.10	53.8	38.4	
C10, toplam, % ağı.	4.0	-	45.7	3.1	
Toplam	100.0	100.0	100.0	100.0	

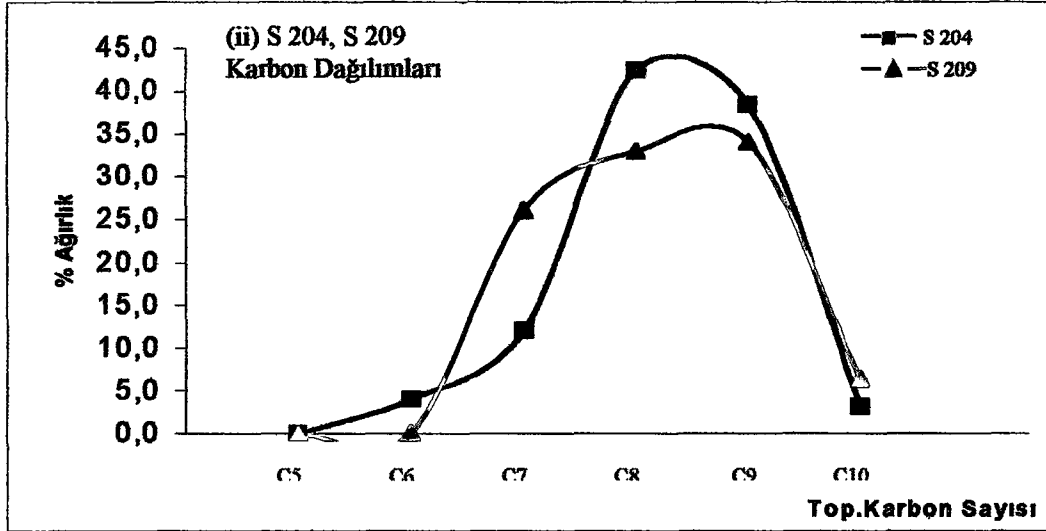


Yapılan % Ağırlık analizinde, en çok sekiz karbonlu hidrokarbon bileşimi olan Naftadan (S 201); ön ayırma işleminde en çok altı karbonlu hidrokarbon bileşimi olan Hafif Nafta (S 202), en çok dokuz ve on karbonlu hidrokarbon bileşimi olan Ağır Naftanın (S 203) ayrıldığı ve en çok sekiz ve dokuz karbonlu hidrokarbon bileşimi olan Orta Naftanı (S 204) oluştuğu gözlemlendi.

(ii) Naftanın Hidrojenlendirilmesi (NHT)

Orta Nafta, çoğunlukla 6-9 karbonlu parafinik, naftenik, aromatik bileşikler içerir. Nafta Hidrojenleme Ünitesindeki D 203 reaktöründe, H₂ ile reaksiyona sokulan S 204 akımındaki doymamış hidrokarbonlar doyurulur ve kükürt giderilir. Aşağıdaki çizelgede NHT işlemine giren S 204 akımı ile işlem sonunda elde edilen S 209 akımındaki karbon dağılımları görülmektedir.

	NHT Girişi (Orta Nafta) S 204	NHT Çıkışı S 209	Test Metodu
Karbon Sayısı Dağılımı			UOP 744, UOP 720
C5, toplam, % ağı.	-	-	
C6, toplam, % ağı.	4.0	0.2	
C7, toplam, % ağı.	12.1	26.2	
C8, toplam, % ağı.	42.4	33.1	
C9, toplam, % ağı.	38.4	34.1	
C10, toplam, % ağı.	3.1	6.4	
Toplam	100.0	100.0	
Kükürt	700.0	550.0	UOP 727

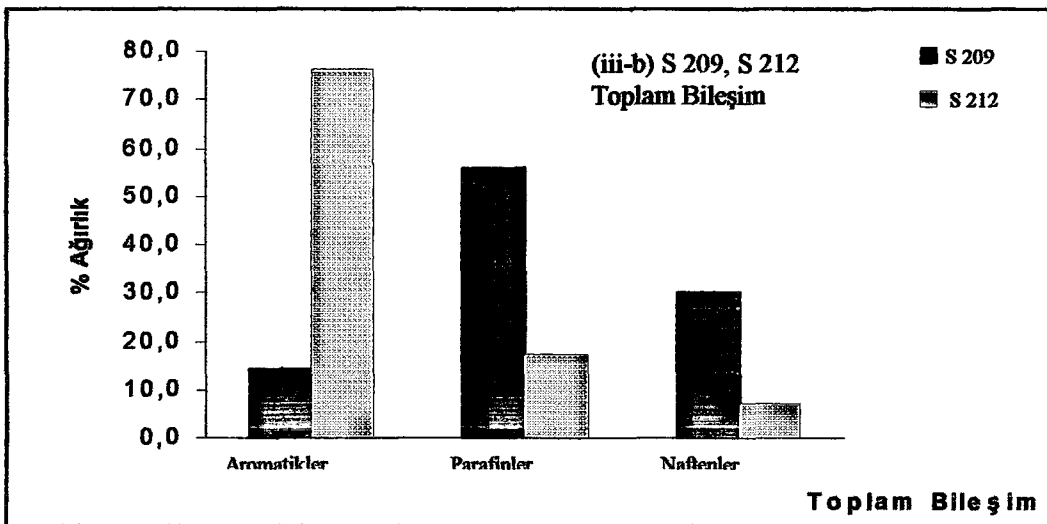
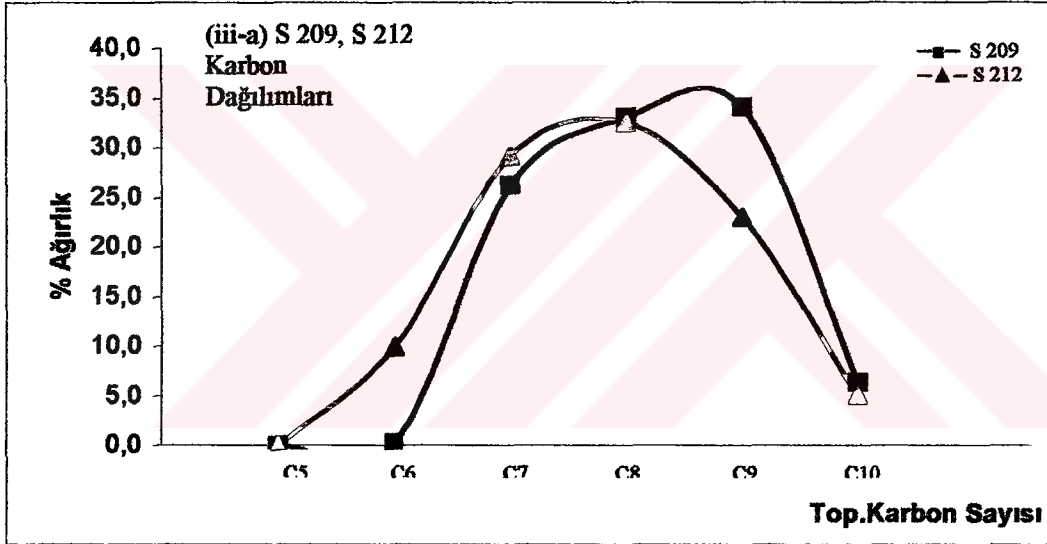


Nafta Hidrojenleme ve Platforming Prosesinin amacı. Olefinleri doyurmak ve safsızlıkları uzaklaştırmaktır. Yapılan % Ağırlık analizinde de NHT girişi Orta Nafta (S 204) ve NHT çıkışında (S 209) önemli bir değişiklik gözlenmedi.

(iii) Platforming (PLT)

Platforming ünitesi beslemesi, S 209' la gösterilen NHT çıkışıdır. Burada, parafin ve naftenlerden hidrojen çıkışı ile aromatik hidrokarbonların elde edildiği, seri bağlı üç reaktör vardır (D 209, D 210, D 211). S 209 akımı bu reaktörlerde sırasıyla; (a) izo-parafinlerden, n-parafinlerin elde edilmesi (b) n-parafinlerden, naftenlerin elde edilmesi ve (c) naftenlerin aromatikleştirilmesi kimyasal reaksiyonlarına sokulur. Son reaktör (D 211) çıkışı S 212' den alınan örneklerin karbon dağılımları ve aromatik, parafin, naften hidrokarbonların toplam miktarları bulundu. Kıyaslamaya olanak vermesi için S 209 ve S 212' nin hidrokarbon dağılımı aşağıdaki çizelgede toplandı. Ayrıca bu iki numune noktalarına ait deney sonuçlarından karbon dağılımları grafik (a)' da PIONA analiz sonuçları da grafik (b)' de gösterildi.

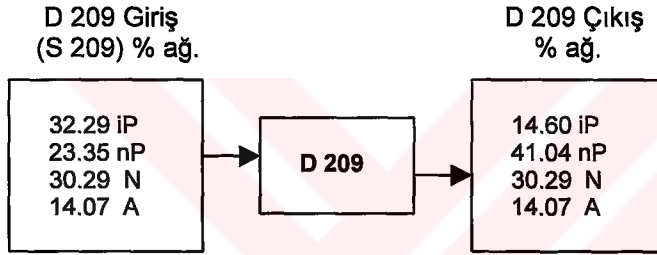
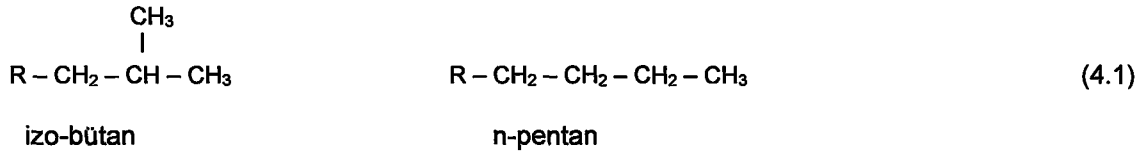
Karbon Sayısı	PLT Girişi S 209	PLT Çıkışı S 212	Test Metodu
Karbon Sayısı Dağılımı			UOP 744, UOP 720
C5, toplam, % ağı.	-	-	
C6, toplam, % ağı.	0.2	10.0	
C7, toplam, % ağı.	26.2	29.2	
C8, toplam, % ağı.	33.1	32.6	
C9, toplam, % ağı.	34.1	23.1	
C10 ve ağırlar % ağı.	6.4	5.1	
PIONA Analizi			UOP 870
Arom., top., % ağı.	14.0	76.0	
Parafin., top., % ağı.	55.9	17.0	
Naften., top., % ağı.	30.1	7.0	
Olefin., top., % ağı.	Eser	eser	



Yapılan % ağırlık analizinde, PLT girişi (S 209) ve PLT çıkışı (S 212) numunelerinde karbon sayısı açısından önemli bir değişiklik gözlenmedi. Ancak yapılan PIONA analizinden S 209 numunesinde çoğunlukla naften ve parafinlerin bulunduğu, S 212 numunesinde de çoğunlukla aromatik bileşiklerin bulunduğu gözlemlendi.

Platforming Ünitesi D 209, D 210, D 211 reaktörlerindeki reaksiyonlar izlenerek S 209 – S 212 numune noktaları arasında madde dengesi (balansı) yapıldı.

(a) İzo-parafinlerin n-parafinlere dönüşmesi reaksiyonu:

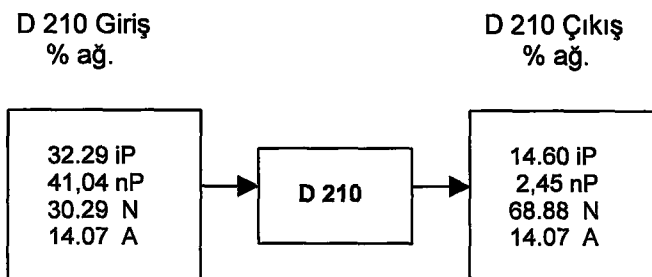
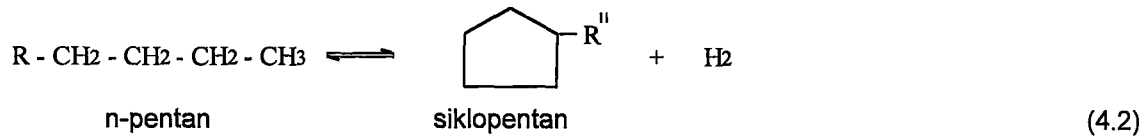


Hesap: Oluşan nP için aşağıdaki yol izlenir.

$$[\text{D 209 Giriş (iP)} - \text{D 209 Çıkış (iP)}] + \text{D 209 Giriş (nP)} = (32,29 - 14,60) + 23,35 = 41,04$$

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{Dönüşen nP} / \text{Başlangıçtaki iP}) \times 100 = \% 54,78$$

(b) N-parafinlerin naftenlere dönüşmesi reaksiyonu:

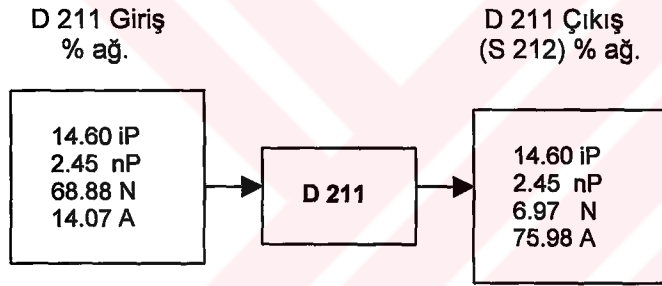
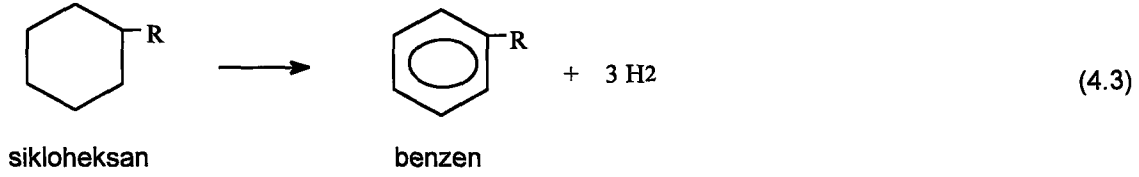


Hesap: Oluşan N için aşağıdaki yol izlenir.

$$[D\ 210\ Giriş\ (nP) - D\ 210\ Çıkış\ (nP)] + D\ 210\ Giriş\ (N) = (41,04 - 2,45) + 30,29 = 68,88$$

$$\% \text{ Dönüşüm} = (Dönüşen\ N / \text{Başlangıçtaki}\ nP) \times 100 = \% 94,03$$

(c) Naftenlerin aromatlere dönüşmesi reaksiyonu:

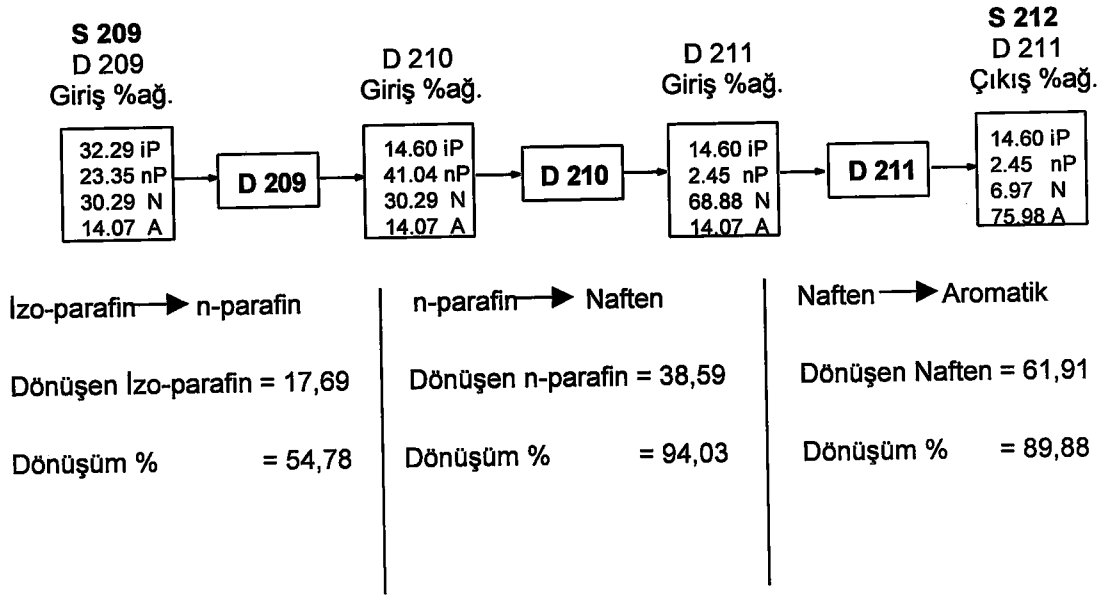


Hesap: Oluşan A için aşağıdaki yol izlenir.

$$[D\ 211\ Giriş\ (N) - D\ 210\ Çıkış\ (N)] + D\ 210\ Giriş\ (A) = (68,88 - 6,97) + 14,07 = 75,98$$

$$\% \text{ Dönüşüm} = (Dönüşen\ A / \text{Başlangıçtaki}\ N) \times 100 = \% 89,88$$

Yukarıda verilen D 209, D 210 ve D 211 deki reaksiyonlar aşağıdaki şemada toplu olarak verildi.



ÇİZELGE 4.1: S 201, S 202, S 203, S 204, S 209 ve S 212 AKIMLARININ

ANALİZ SONUÇLARI

Özellikler	Nafta S 201	Hafif Nafta S 202	Ağır Nafta S 203	Orta Nafta S 204	NHT Çıkış PLT Besleme S 209	PLT Ürün S 212	Test Metodu
Spesifik Gravite 60F/60F	0,7391	0,6777	0,7809	0,7500			ASTM D 287
Destilasyon, °C							ASTM D 86
I.K. Noktası	53	40	159	115			
% 10	87	63	162	121			
% 50	123	81	165	127			
% 90	154	97	171	138			
S.K.Noktası	188	150	213	173			
Bileşim, % ağı.							UOP 744, UOP 720
C5 ve hafifler, toplam	5.0	26.3	-	-	-	-	
C6, toplam	12.2	53.0	-	4.0	0.2	10.0	
C7, toplam	20.5	20.2	0.1	12.1	26.2	29.2	
C8, toplam	38.2	0.40	0.4	42.4	33.1	32.6	
C9, toplam	20.1	0.10	53.8	38.4	34.1	23.1	
C10 ve ağırılar, toplam	4.0	-	45.7	3.1	6.4	5.1	
PIONA Analizi							UOP 870
Aromatikler, toplam, % ağı.					14.0	76.0	
Parafinler, toplam, % ağı.					55.9	17.0	
Naftenler, toplam, % ağı.					30.1	7.0	
Olefinler, toplam, % ağı.					eser	eser	
Kükürt, toplam, ppm				700	550		UOP 727

4.2. Sonuçların Yorumlanması

1. Rafineriden alınan Naftadan (K.N.: 53-188 °C), ayrılan Orta Naftanın 115-173 °C' ler arasında geçen fraksiyon olup, çoğunlukla 8 ve 9 karbonlu hidrokarbonların yer aldığı 6-10 aralığında karbon sayısına sahip parafinik, naftenik ve aromatik hidrokarbonlardan oluştuğu gözlendi.

2. Orta Naftanın hidrojenlendirilmesiyle (NHT) doymamış hidrokarbonların doyurulması ve safsızlıkların giderilmesi sonucunda, hidrojenlenmeye giren S 204 akımı ile çıkan S 209 akımının karbon sayısı dağılımında önemli bir farklılık gözlenmedi (ii grafiği). Bunun nedeni rafineri naftasının doymamış hidrokarbonları ve safsızlıkları eser miktarda içermesidir.

3. NHT ıkışı S 209, PLT nitesinde aromatikleşme reaksiyonu sonucu, S 212 akımı haline dönüştü. S 209 ve S 212' nin karbon dağılımı grafiklerine (iii-a) bakıldığında önemli bir farklılık gözlenmedi. Bu durum, karbon sayısı baz alındığında, parafinik, aromatik ve naftenin ayrımının yapılamamasından kaynaklanır.

4. NHT ıkışı S 209 ve PLT ıkışı S 212' nin içerdiği hidrokarbonların, karbon sayısı dağılımına göre değil de, hidrokarbonlar türüne göre değerlendirilmesi halinde, iii-b çubuk grafiğinde grldğu gibi, önemli dönüşüm sonuçları elde edildi. Sonuçlara göre; S 209' da % 14 olan aromatikler S 212' de % 76' ya yükselmiş, S 209' da % 56 dolayında olan toplam parafinler % 17' ye ve S 209' da % 30 dolayında olan naftenler % 7' ye düşmüştür.

5.  reaktörden oluşan PLT nitesinde, 4. maddede sonuçları verilen dönüşümler (Aromatik= % 14, toplam parafinler ≈ % 56, naftenler %30)  aşamada gerçekleşmiştir.

(a) Birinci aşamada D 209 reaktöründe % 32,29 olan izo-parafinler % 14.6' ya inerken, % 23,35 olan n-parafinler % 41,04' e yükseldi. Naften ve aromatiklerin miktarları ise değişmedi.

(b) İkinci aşamada D 210 reaktöründe % 41.04 olan n-parafinler % 2.45' e inerken, % 30,29 olan naftenler % 68.88' e yükseldi. İzo-parafin ve aromatiklerin miktarları ise değişmedi.

(c) nc aşamada D 211 reaktöründe % 68.88 olan naftenler % 6,97' ye inerken, % 14, 07 olan aromatikler % 75,98' e yükseldi. n-parafin ve izo-parafinlerin miktarı ise değişmedi

KAYNAKLAR

- Lloyd, *The Chemistry of Conjugated Cyclic Compounds*; Wiley: New York, 1989
- Gorelik, *Russ. Chem. Rev.* 1990, 59, 116-133
- Stevensen, *Mol. Struct. Energ.* 1986, 3, 57-83
- Köster, *J. Phys. Org. Chem.* 1991, 4, 163
- Zhou; Parr J.; Hess J., *Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3068
- Jones R., *Pure Apply. Chem.* 1969, 18, 253-880
- Armit; Robinson, *J. Chem. Soc.* 1925, 127, 1064
- Fessenden Ralph J.; Fessenden John S., *Organic Chemistry*, 4th. ed., Brooks&Cole Pub. Comp., California, 1990, 467-480
- Oskay E., *Organik Kimya; Hacettepe Üniversitesi*; 1975, 249-264
- C. R. Noller, *Chem. of Org. Compound*, W. B. Saunders Comp., New York, 1965, 460-464
- A. H. Blatt, ed., *Organic Synthesis, Collective Vol.2*, John Wiley&Sons, Inc., New York, 1993, p.295
- R. F. Goldstien and A. L. Waddens, *The Petroleum Chemicals Industry*, E.&F. N. Spon Ltd., London, 1967
- A. R. Greenwood and K. D. Vesely (to Universal Oil Pruducts Co.), 1983
- E. Heftman, ed. New York: Elsevier, 1983
- D. A. Skoog and J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4th. ed., p. 592-593, Philadelphia: Saunders College Pub. 1992
- A. J. Jones and A. J. P. Martin, *Analyst*, 1952, 75, 915
- R. Schill and R. R. Freeman, in *Modern Practise of Gas Choromatography*, 2nd. ed. R. L. Grob, Ed., p. 294. New York: Wiley, 1985

J. Boheman and J. H. Purnell, Gas Chromatography, 1958

M. Mcnair, H. M. Miller, Basic Gas Chromatography, John W&Sons, Inc., 1997

Hışıl Y., Enstrümental Gıda Analizleri II., E. Ü. M. F. Y. No: 30, 1994

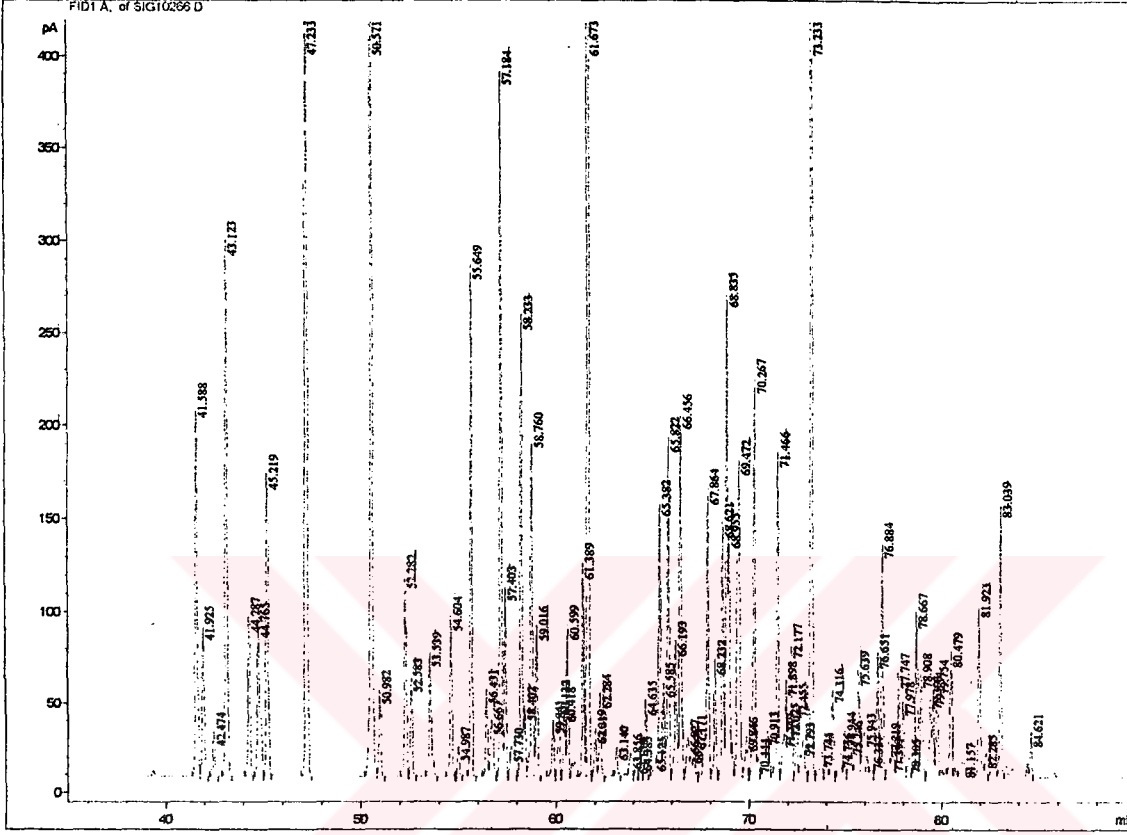
T. M. M. O. B., Kimya Müh. Odası. Bilgi Dizini: 12, 1990

H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean and F. A. Settle, Instrumental Methods of Analysis, 7th. ed. P. 542, Belmonont, CA: Wordsworth, 1988

T. Hirschfeld, Anal. Chem., 1980, 52, 297 A.



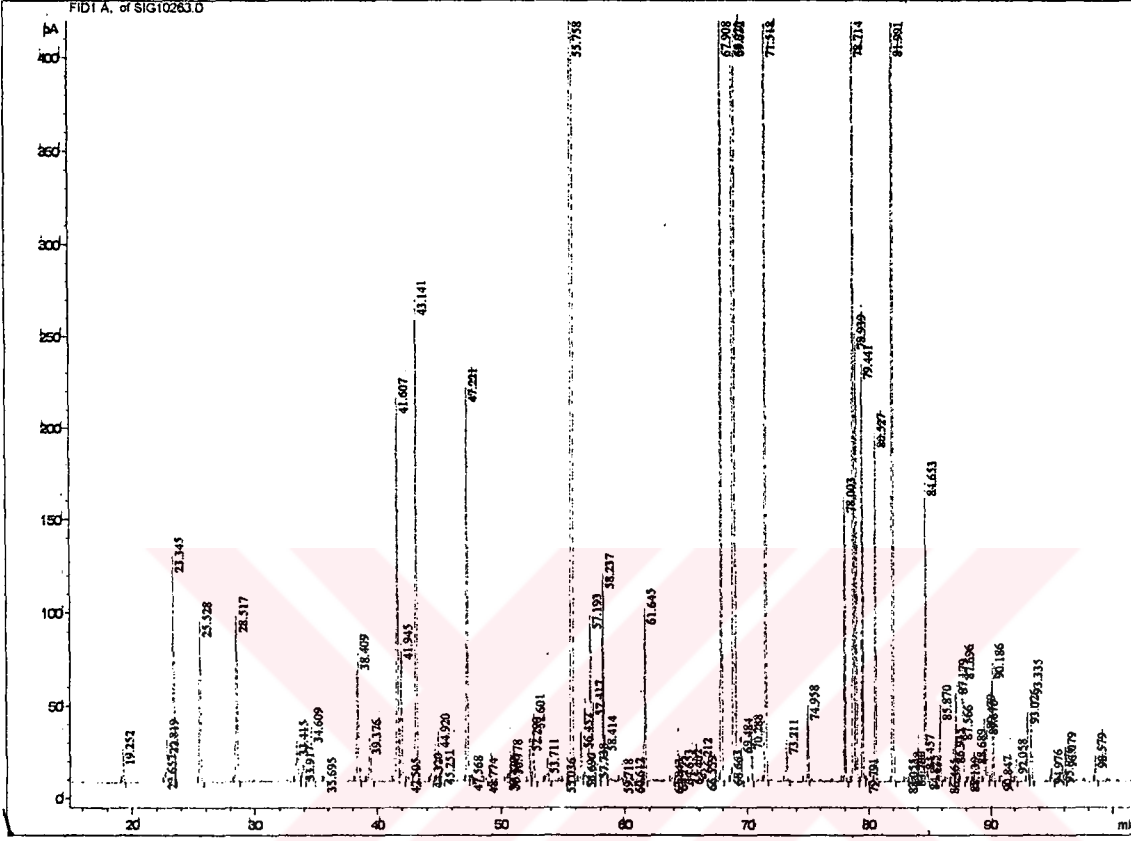
EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 1: 22.03.2000 Tarihinde Alınan S 209 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

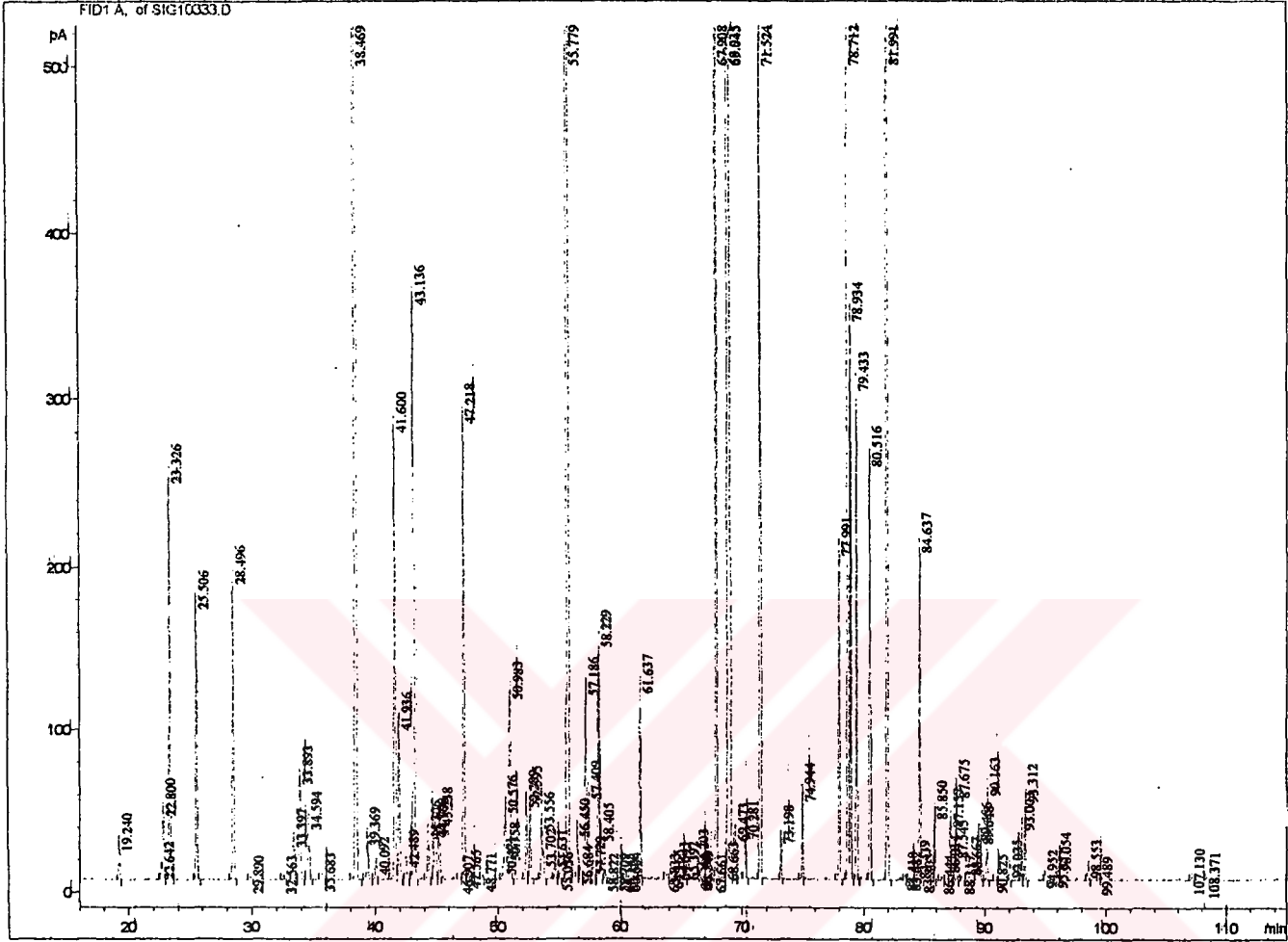
EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 2: 22.03.2000 Tarihinde Alınan S 212 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

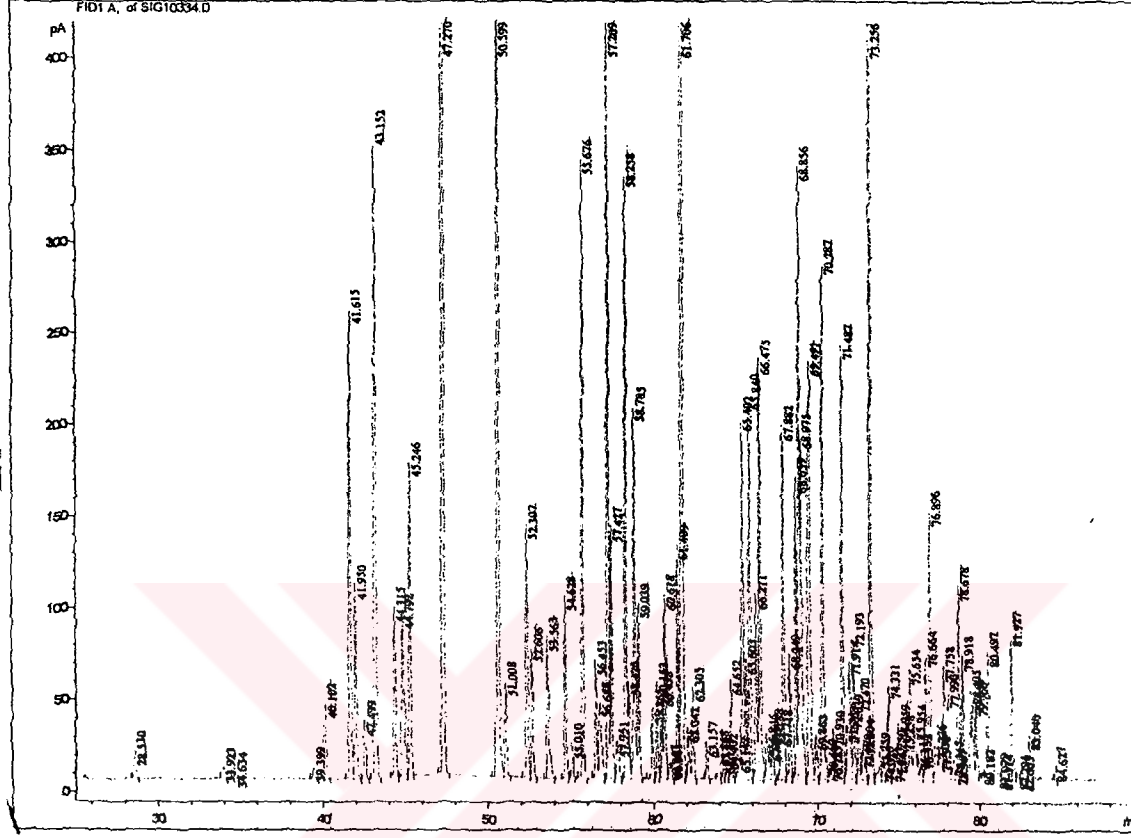
EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 3: 29.03.2000 Tarihinde Alınan S 209 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

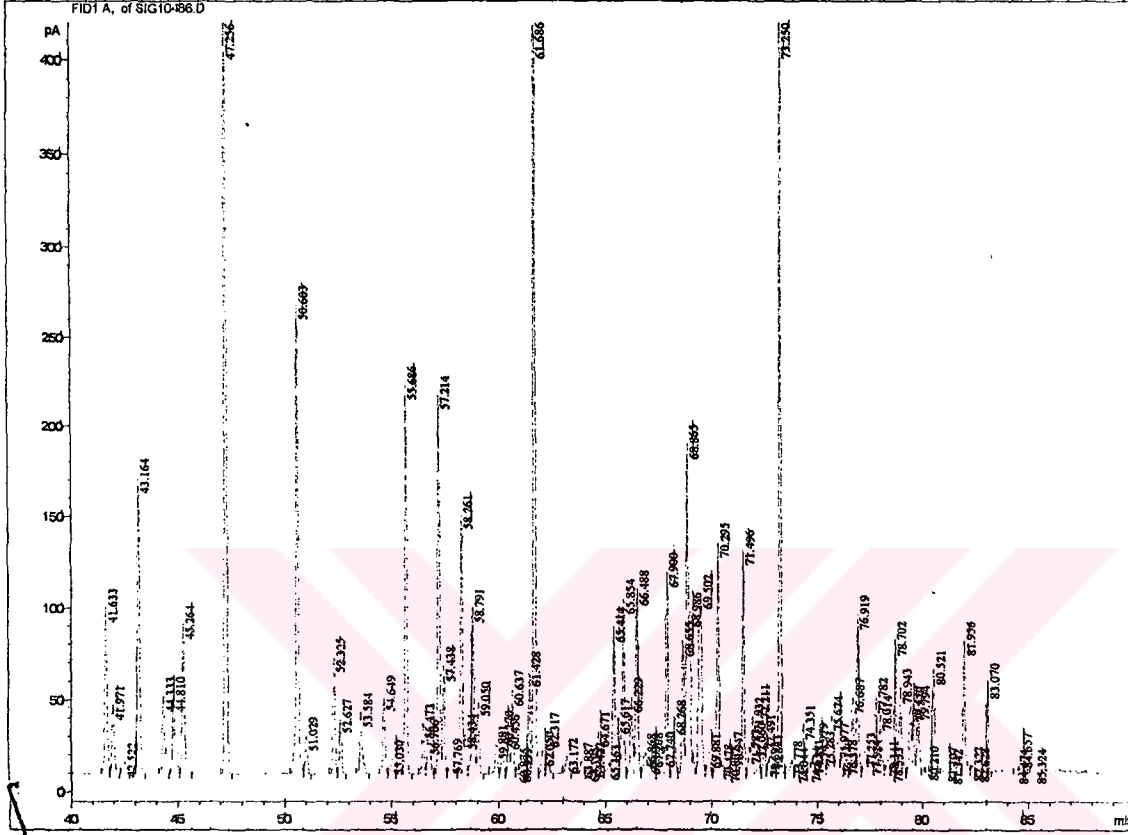
EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 4: 29.03.2000 Tarihinde Alınan S 212 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

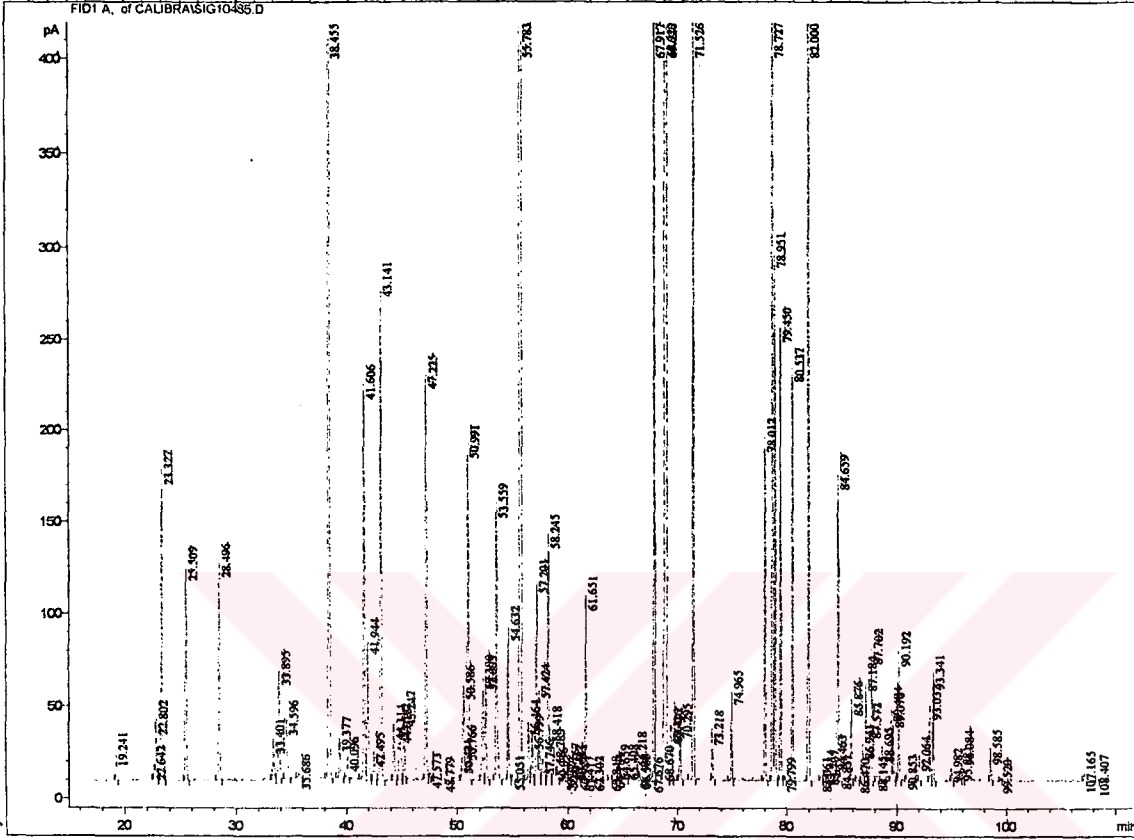
EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 4: 12.04.2000 Tarihinde Alınan S 209 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

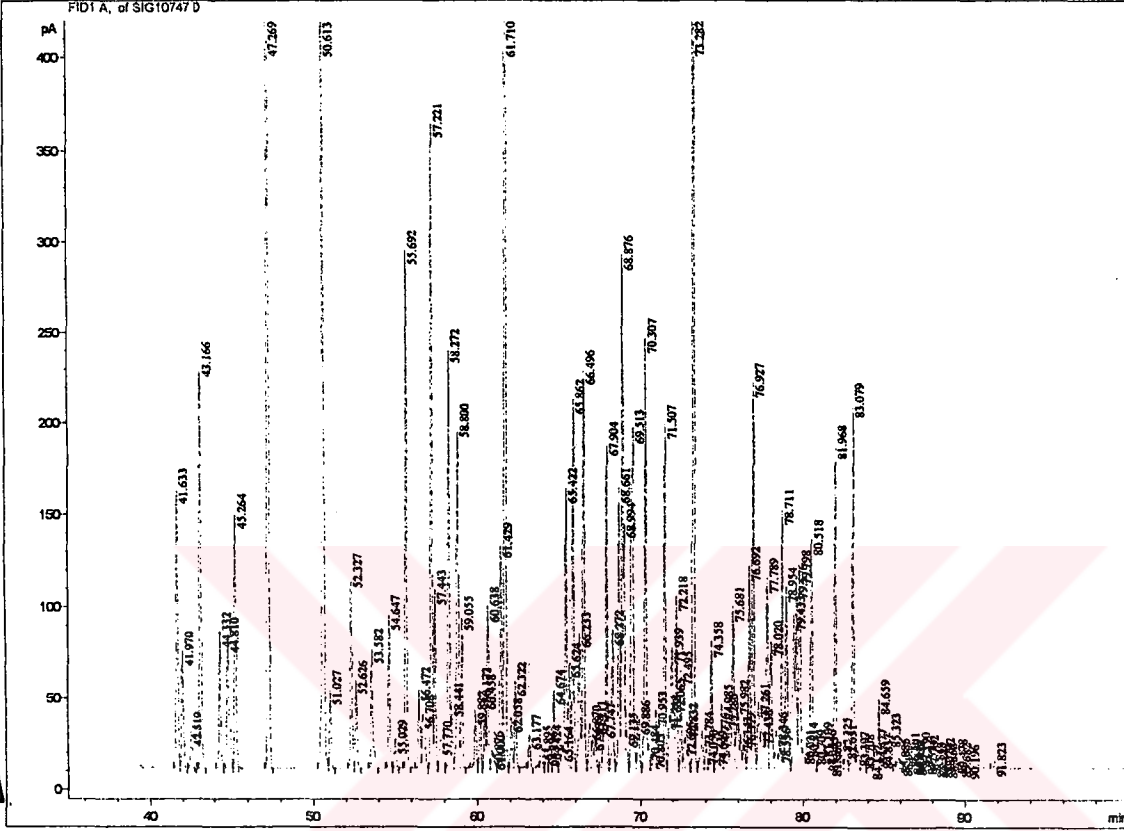
EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 4: 12.04.2000 Tarihinde Alınan S 212 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

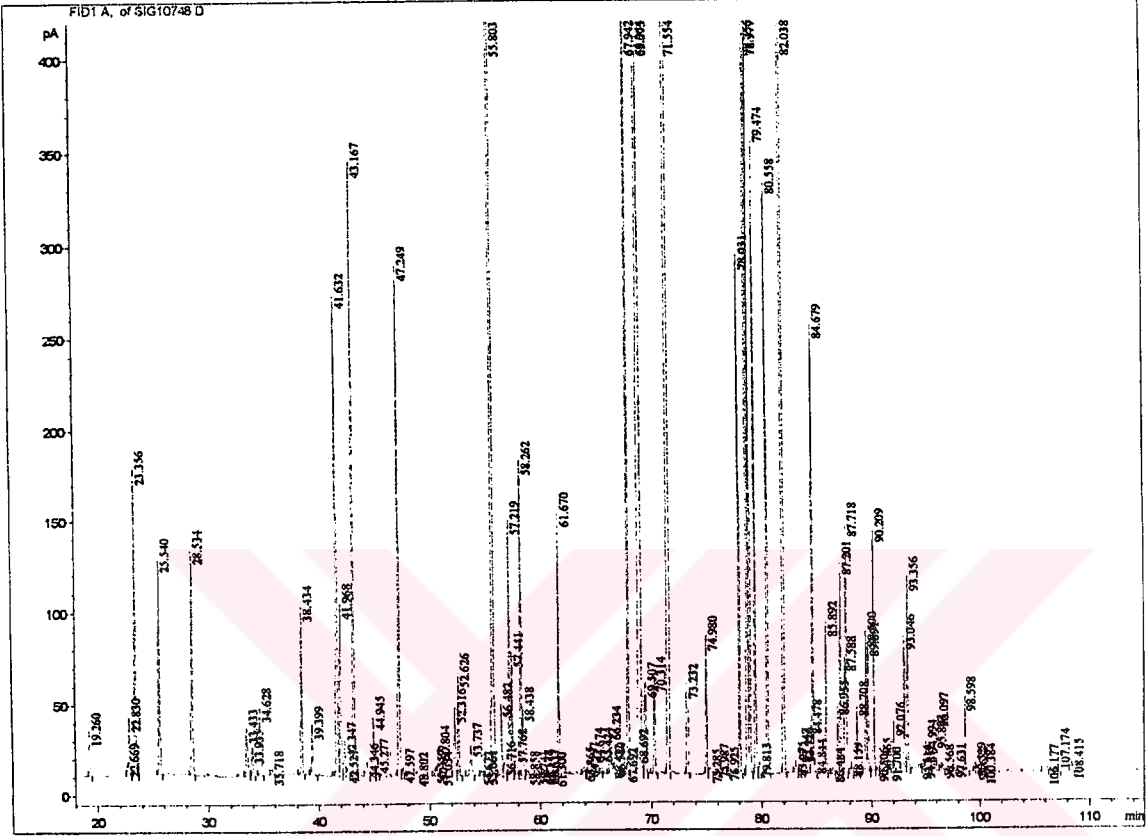
EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 4: 17.05.2000 Tarihinde Alınan S 209 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

EK 1 ŞEKİLLER



EK 1. Şekil 4: 17.05.2000 Tarihinde Alınan S 212 Numunesinin

Gaz Kromatografik Analiz Sonucu

EK 2 ÇİZELGELER

EK 2.1. HAM MADDELER

EK 2.1. ÇİZELGE 1: AĞIR NAFTA

Özellikler	Birim	Değer	Test Metodu
Renk,saybolt		+ 25 min.	ASTM D 156
Spesifik Gravite 60/60 °F		0.73 min.	ASTM D 4052
API Gravite 60/60 °F		62 max.	ASTM D 4052
Destilasyon;	°C		ASTM D 86
İlk Kaynama Noktası		55 ± 5	
% 10 Fraksiyonu		90 ± 5	
% 30 Fraksiyonu		110 ± 5	
% 50 Fraksiyonu		125 ± 5	
% 70 Fraksiyonu		145 ± 5	
% 90 Fraksiyonu		155 ± 5	
Son Kaynama Noktası		175 ± 5	
Kompozisyon;	% (ağ.)		
Aromatikler		10 min.	UOP 870
Parafinler		64 max.	UOP 870
Olefinler		1 max.	ASTM D 1159
Naftenler		25 min.	UOP 870
Toplam C4 + C5		1 max.	UOP 870
Sülfür		0.1 max.	ASTM D 1266 UOP 727
Merkapatan		0.03 max.	ASTM D 3227
Kurşun	ppb.	60 max..	IP 224 UOP 350

EK 2.1. HAM MADDELER

EK 2.1. ÇİZELGE 2: KIZDIRMA BENZİNİ

Özellikler	Birim	Değer	Test Metodu
Spesifik Gravite 15.56/15.56 °C		0.83 min.	ASTM D 4052
Destilasyon	°C		ASTM D 86
İlk Kaynama Noktası		56	
% 10 Fraksiyonu		63	
% 30 Fraksiyonu		82	
% 50 Fraksiyonu		86	
% 70 Fraksiyonu		107	
% 90 Fraksiyonu		143	
Son Kaynaman Noktası		197	
Kompozisyon	% (ağ.)		UOP 744
Non-Aromatikler		43.49	
Benzen		30.69	
Toluen		16.03	
Etilbenzen		1.87	
m-ksilen		2.88	
o-ksilen		1.98	
Stiren		5.00	
Propil benzen		0.04	
Brom Sayısı, 100 g.	g	60 – 80	ASTM D 1159
Dien Değeri		26 – 34	UOP 326

EK 2.1. HAM MADDELER**EK 2.1. ÇİZELGE 3: HİDROJEN GAZI**

Özellikler	Birim	Değer	Test Metodu
Kompozisyon	% (ağ.)		ASTM D 2504
H ₂		95.00	
CH ₄		4.70	
CO	ppm	10 max.	
CO ₂	ppm	10 max.	
H ₂ S	ppm	1 max.	
N ₂	ppm	1 max.	
Su	ppm	10 max.	
Etilen	ppm	10 max.	

EK 2.2. ÜRÜNLER

EK 2.2. ÇİZELGE 1: HİDROJEN

Deney Adı	Birim	Değer	Test Metodu
Kompozisyon	% (hac.)		
Hidrojen		75 min.	ASTM D 2504
Toplam C5 ve daha ağırlar		5 max.	UOP 539

Ürün Şekli : Kokusuz, yanıcı, parlayıcı gaz.

Ambalaj Şekli : Dökme

Kullanım Alanları : Kimyasal proseslerde kullanılır.

EK 2.2. ÇİZELGE 2: LPG' NİN ÖZELLİĞİ

Deney Adı	Birim	Değer	Test Metodu
Spesifik Gravite 15.6/15.6°C		0.58 max.	ASTM D 2598
Toplam C5 ve Ağırlar	% (ağ.)	2 max.	ASTM D 4424

Ürün Şekli : Basınç altında sıvı

Ambalaj Şekli : Dökme

Depolama Şartları : 4 kg/cm² – 7 kg/cm² basınçlar arasında max. 38 °C sıcaklıkta
Küresel tanklarda

Kullanım Alanları : Yakıt olarak.

EK 2.2. ÜRÜNLER

EK 2.2. ÇİZELGE 3: HAM BENZİN

Deney Adı	Birim	Değer	Test Metodu
Spesifik.Gravite 15.56/15.56 °C		0.8609	ASTM D 4052
API.Gravite 15.56/15.56 °C		32.84	ASTM D 4052
Destilasyon,	°C		ASTM D 86
İlk kaynama Noktası		53	
% 10 Fraksiyonu		77	
% 50 Fraksiyonu		104	
% 90 Fraksiyonu		169	
Son Kaynama Noktası		205	
Brom Sayısı, 100 g.	g	59	ASTM D 1159
Reid Buhar Basıncı	psig	3	ASTM D 86
Kompozisyon,	% (ağ.)		UOP 744
Non- Aromatikler		17.01	
Benzen		32.21	
Toluen		19.35	
Etilbenzen		1.63	
p-ksilen		1.38	
m-ksilen		3.04	
o-ksilen		1.97	
Stiren		5.94	
C9 Aromatikler		5.23	
C10 Aromatikler		12.22	
Dien Değeri		22.3	UOP 326

Ürün Şekli : Sıvı.

Ambalaj Şekli : Dökme.

Depolama Şartları : Yüzer tavanlı tanklarda ortam sıcaklığında.

EK 2.2. ÜRÜNLER

EK 2.2. ÇİZELGE 4: BENZEN

Deney Adı	Birim	Değer	Test Metodu
Spesifik Gravite 15.56/15.56 °C		0.882-0.886	ASTM D 4052
Destilasyon Aralığı (80.1 °C dahil)	°C	1.0 max.	ASTM D 850
Renk			
- Asit Yıkama Rengi		1.0 max	ASTM D 848
- Platin Kobalt Rengi		20 max	ASTM D 1209
Non – Aromatikler	% (ağ.)	0.15 max	UOP 744
Katılma Noktası	°C	5.35 min.	ASTM D 852
Asitlik NaOH / 100 ml.	mg	Yok	ASTM D 847
H ₂ S / SO ₂		Yok	ASTM D 853
Korozyon, Bakır		Yok	ASTM D 849
Tiyofen	ppm	1.0 max	ASTM D 1685
Toplam Kükürt	ppm	1.0 max	UOP 727
Görünüş		Berrak	TS 2645
Yoğunluk, 20 °C	g / cm ³	0.878-0.882	ASTM D 4052
Karbondisülfür	ppm	1.0 max	ASTM D 5623

Ürün Şekli : Berrak, renksiz, karakteristik aromatik kokulu sıvı

Ambalaj Şekli : Dökme

Depolama Şartları : Azot örtüsünde min. 10 °C, max. 25 °C sıcaklıkta tanklarda

Kullanım Alanları : Önemli kimyasal maddeler üretiminde (Anilin, LAB, DDB, DDT,
Maleik Anhidrit, Diklorbenzen, Stiren, Sikloheksan v.s.), ilaç.

EK 2.2. ÜRÜNLER

EK 4. ÇİZELGE 5: TOLUEN

Deney Adı	Birim	Değer	Test Metodu
Spesifik Gravite 15.56/15.56 °C		0.869-0.873	ASTM D 4052
Kompozisyon	% (ağ.)		
Toluen		95 min.	UOP 720
Non – Aromatikler		1.5 max.	UOP 720
Renk			
- Asit Yıkama Rengi		2 max.	ASTM D 848
- Platin Kobalt Rengi		20 max.	ASTM D 1209
Asitlik, NaOH / 100 ml.	mg	Yok	ASTM D 847
H ₂ S / SO ₂		Yok	ASTM D 853
Korozyon, Bakır		Yok	ASTM D 849

- Ürün Şekli : Berrak, renksiz, karakteristik, aromatik kokulu sıvı.
- Ambalaj Şekli : Dökme
- Depolama şartları : Azot örtüsünde, max. 40 °C sıcaklıkta tanklarda.
- Kullanım Alanları : Çözücü olarak, boya ve vernik sanayinde kimyasal madde üretiminde (Benzoik Asit, Fenol, TNT vs.), ilaç sanayinde, yapıştırıcı imalatında.

EK 2.2. ÜRÜNLER

EK 2.2. ÇİZELGE 6: ORTOKSİLEN

Deney Adı	Birim	Değer	Test Metodu
Görünüş		Berrak	Gözlem
Spesifik Gravite 15.56/15.56 °C		0.880-0.890	ASTM D 4052
Platin Kobalt Rengi		20 max.	ASTM D 1209
Asitlik, NaOH / 100 ml	mg	Yok	ASTM D 847
Toplam Kükürt	ppm	1.0 max.	UOP 727
H ₂ S / SO ₂		Yok	ASTM D 853
Korozyon, Bakır		Yok	ASTM D 849
o-ksilen	% (ağ.)	98.0	UOP 720
Non - Aromatikler	% (ağ.)	1.5 max.	UOP 720

Ürün Şekli : Renksiz, berrak, karakteristik aromatik kokulu sıvı.

Ambalaj Şekli : Dökme

Depolama şartları : Azot örtüsünde, max. 40 °C sıcaklıkta, tanklarda.

Kullanım Alanları : Ftalik Anhidrit üretiminde, ilaç, kozmetik, boya sanayilerinde.

EK 2.2. ÜRÜNLER

EK 2.2. ÇİZELGE 7: PARAKSİLEN

Deney Adı	Birim	Değer	Test Metodu
Görünüş		Berrak	TS 2645
Spesifik Gravite 15.56/15.56 °C		0.860-0.870	ASTM D 4052
Destilasyon aralığı	°C	2 max.	ASTM D 850
Renk			
- Asit Yıkama Rengi		2 max.	ASTM D 848
- Platin Kobalt Rengi		20 max.	ASTM D 1209
p-ksilen	% (ağ.)	99.5 min.	UOP 720
Non – Aromatikler	% (ağ.)	0.2 max.	UOP 720
Asitlik 100 ml (NaOH)	mg	Yok	ASTM D 847
H ₂ S / SO ₂		Yok	ASTM D 849
Korozyon, Bakır		Yok	UOP 41
Brom İndeks	mgBr/ 100 gr	20 max.	ASTM D 2710

Ürün Şekli : Berrak, renksiz, karakteristik aromatik kokulu sıvı.

Ambalaj Şekli :Dökme

Depolama Şartları : Azot örtüsünde, min.20 °C, max. 40 °C sıcaklıkta, tanklarda.

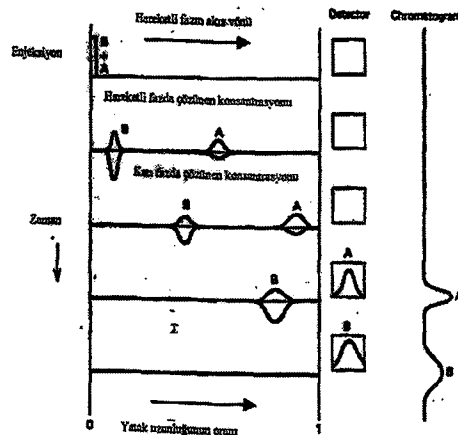
Kullanım alanları : Tereftalik Asit ve Dimetil Tereftalat üretiminde.

EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ

Dünyada en çok kullanılan analitik cihazlar gaz kromatografileridir. Çok kısa bir zamanda gaz kromatografisi (GK) uçucu bileşiklerin ayrılmasında en önemli bir teknik olmuştur ve gazların, sıvıların ve uçucu çözügenlerin içinde çözülmüş katıların analizinde kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı 2 ile 1000 Dalton' un üzerindeki organik ve inorganik bileşikler analiz edilir (Heftmann, 1983).

Kromatografi, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrıştırılmasıdır. Yüzeyi geniş, katı bir yatak üzerinde hareketsiz duran bir destek fazı ile bu faz üzerinde hareket eden diğer bir faz arasındaki, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak yapılır. Hareketsiz fazı üzerinde taşıyan destek fazı, hareketsiz faza sabit faz ve hareketli faza taşıyıcı faz denir Gaz kromatografisinde taşıyıcı faz gazdır. Gaz kromatografisinde ayrılması istenen karışım destek kütlesi ve üzerindeki durucu fazla doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşikler kolonun diğer ucundan farklı zamanlarda çıkar ve uygun bir dedektör ile tespit edilip miktarları ile orantılı olarak kaydedilirler (Skoog et al, 1992).

IUPAC' ın verdiği kromatografi tanımı ise şöyledir. " Bileşenlerin iki faz arasında ayrıştırılıp dağıtıldığı fiziksel bir ayrıştırma yöntemidir. Elusyon kromatografisi, hareketli fazın sürekli olarak kromatografik yatak içinden geçerken,örneğin de sisteme bir kez sınırlı bir şekilde verilmesidir. EK 3. Şekil 1' de bir kromatografik işlemin adımları açıkça görülebilmektedir.

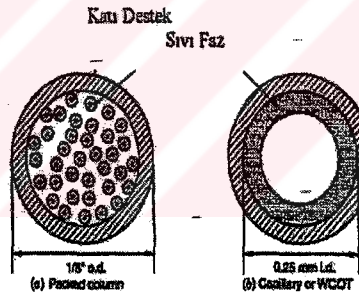


EK 3 Şekil 1: Kromatografik Prosesinin Şematik görünümü

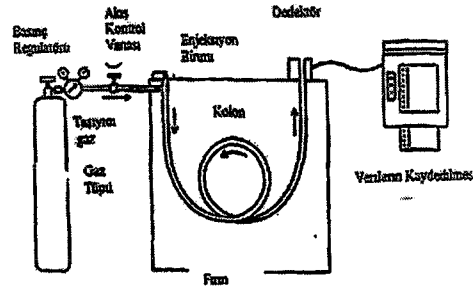
EK 3. GAZ KROMATOGRAFİSİ TEKNİĞİ

Gaz kromatografisini, sabit fazın katı ya da sıvı olmasına bağlı olarak ikiye ayırmak mümkündür. Gaz-katı kromatografi, katı bir durgun fazda analitlerin fiziksel adsorpsiyonu sonucu tutunmasına dayanır. Ancak uygulama alanları kısıtlıdır. Gaz-Sıvı kromatografi kavramı ilk kez, aynı zamanda sıvı-sıvı dağılıma kromatografisini geliştiren Martin ve Sygne tarafından ileri sürülmüştür. Bununla birlikte, gaz-sıvı kromatografisinin deneysel olarak uygulanması için 10 yıldan fazla bir süre geçmiştir (Johnes et al, 1952).

Gaz kromatografisinin kısa sürede analiz yapma, yüksek ayırma gücü, ppm/ppb düzeyinde saptama, kütle spektroskopisi (MS) gibi başka cihazlara bağlanabilme, güvenilir nicel sonuçlar alma ve çok az miktarlardaki örneklerle çalışma gibi üstün özellikleri ile beraber bazı sınırlı kullanım alanları da bulunmaktadır. Bunlar, uçucu bileşenlerle çalışma, termal kararsızlığı olan örneklerle uygulanamaması ve bileşen piklerin tanımı için diğer bazı spektroskopik yöntemlere (MS) ihtiyaç duyulmasıdır. EK 3 Şekil 2 ve EK 3 Şekil 3 ise kullanılan iki farklı kolon tipinin şematik görünümü ile gaz kromatografisinin genel görünümünü vermektedir (Schill et al, 1985).



EK 3 Şekil 2: İki Farklı Kolon Tipinin şematik Görünümü

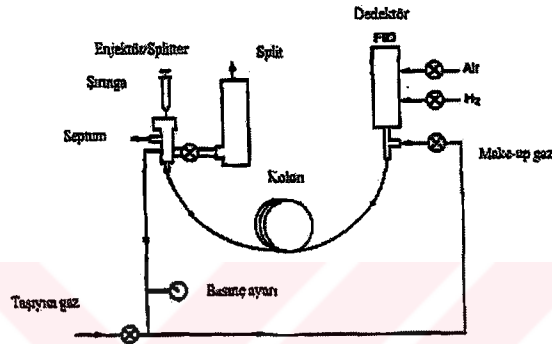


EK 3 Şekil 3: Gaz Kromatografisinin Genel Görünümü

EK 3. GAZ KROMATOGRAFİSİ TEKNİĞİ

Cihazın Genel Tanıtımı

Bir GK sistemi şematik olarak EK 3 Şekil 4.'de verildiği gibi aşağıdaki kısımlardan oluşmaktadır. Bunlar (1) taşıyıcı gaz; (2) akış kontrolü; (3) örnek giriş birimi; (4) kolon; (5) fırın; (6) detektör ve (7) kaydedicidir.



EK 3 Şekil 4: Gaz Kromatografi Cihazının Şematik Görünümü

Çalışma prensibi şöyledir: Kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmına, ayrılacak karışım bir enjektör yardımı ile verilir. Burası ısıtılmış durumdadır. Karışım burada hemen buharlaşır ve bir tüpten alınan taşıyıcı gaz yardımı ile kolona girer. Kolonda her bileşik, durucu fazdan taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan durucu faza farklı hızlarda geçerek devamlı taşınırlar ve böylece birbirinden ayrılarak farklı zamanda kolondan çıkarlar. Kolonun çıkışına uygun bir dedektör ile tespit edilerek, miktarları ile orantılı olarak kaydedilirler (Boheman et al, 1958).

Sistemde kullanılan taşıyıcı gazların yüksek saflık derecelerinde olmaları çok önemlidir. Sistemde kullanılan taşıyıcı gazlar aşağıda verilmiştir.

EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ

Dedektör

Termal iletkenlik (TCD)

Alev İyonlaşma (FID)

Elektron Yakalama (ECD)

Taşıyıcı Gaz

Helyum (pahalı)/H₂(patlama ve yangın riski)

Helyum ya da azot (uzun analiz süresi)

Saf azot (nem oranı 0) ya da

Argon(%5 metan içeren)

Akış kontrolünde kullanılan en yaygın araç sabun köpüğü akış ölçeridir. Örnekler, sisteme ya bir şırınga yardımı ile ya da bir otomatik enjeksiyon birim ile verilir (gaz örnekler için farklı cihazlar kullanılmaktadır.). Örnek enjeksiyon sistemleri ve örnek miktarları aşağıdaki gibi alınabilir.

Örnek Enjeksiyon Sistemleri

Dolgulu Kolon

Flaş buharlaştırıcı

Doğrudan kolona verilmesi

Kapiler Kolon

Split

Splittless

EK 3 ÇİZELGE 1: FARKLI KOLON TİPLERİ İÇİN ENJEKSİYON HACİMLERİ

KOLON TİPİ	ÖRNEK HACMİ
Dolgulu kolon: 1/4" iç çap %10 sıvı	0.2-20~1 µl
Yüksek etkinlikli kolonlar: 1/8" iç çap %3 sıvı	0.01-2/µl
Kapiler kolonlar 250µm iç çap 0.2~µm sıvı	0.01-3/µl

EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ

Diğer önemli bir nokta da GK sistemindeki sıcaklık bölgeleridir. Bunlar, enjeksiyon birimi sıcaklığı, kolon (fırın) sıcaklığı ve detektör sıcaklığı olmak üzere üç kısma ayrılmıştır (Mcnair et al, 1997).

Sabit Fazlar

Kromatografide en önemli kararlardan biri kolon seçimi yani kolon sabit fazının seçimidir. Kapiler kolonlarda kolon iç yüzeyine kaplanan bu faz aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- Alçak buhar basıncı, yüksek kaynama noktası.
- Yüksek kolon sıcaklıklarına dayanıklılık.
- İnert olma.
- Ayrılacak faz ile uygun partisyen katsayısı ve polariteye sahip olma.

Polar bileşikler için polar kolonlar seçilmelidir. Ayrıca sabit fazın, organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarına göre de seçilmesi gerekmektedir (Hışıl, 1994).

EK 3. ÇİZELGE 2.: BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN POLARİTELERİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI

Apolar	Düşük Polarite	Orta Polarite	Polar	Yüksek Polarite
Alkanlar	Alkil klorürler	Ketonlar	Alkoller	Su
Merkaptanlar	Alkenler	Aldehitler	Yağ asitleri	Glikol
Sülfürler		Eterler	Fenoller	Gliserin
CS ₂		Esterler	Birincil aminler	Aminoalkoller
CCl ₄		Tersiyer aminler	İkincil aminler	Hidroksi asitler
			Oksimler	Polifenoller
			Nitro ve nitriller	Dibazik asitler
			NH ₃ ve HCN	

EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ

Örneğin Kolona Verilmesi

Ayrılacak bileşikler, kolon girişine ve bir seferde verilir. Gazlar, gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları kullanılarak, katılar önce inert bir çözücüde çözülüp sonra şırınga kullanılarak sisteme verilir. Sistemin örnek verme yerinde küçük bir lastik tıpa bulunur, buna "septum" denir. Şırınga septuma batırılarak sisteme girilir ve örnek verilir. Bu septum zamanla eskir ve buradan gaz kaçakları olur. Bu durumda yenisi ile değiştirilir. Kullanılan septum enjektör kısmının sıcaklığına dayanacak cinsten olmalıdır. Genellikle 225 °C üzerindeki sıcaklıklarda çalışırken özel önlemler alınmalıdır, örneğin, septumun sıcak gazla direkt temasını önlemek için iç kısmına metal folye koymak veya ortası delik septum büyüklüğünde metal pul koymak gibi. Küçük hacimli şırınga ile örnek alınırken hava kabarcıklarına dikkat etmeli, örnek birkaç defa şırıngaya çekilerek bu durum giderilmelidir. Genel olarak, kullanılan kolonun çapına göre verilecek sıvı örnek miktarı şöyledir: 1" kolon için 0.02 – 2 ml; 1/ 4" için 0.2 – 20 µl; 1/ 8" için 0,04 – 4 µl; 1/ 16" için (kapiler kolon) 0.004 – 0.5µl.

Örnek kolona verilmeden önce buharlaştırılarak kolona gönderilebilir. Bu tekniğe doğrudan buharlaştırma tekniği denir veya doğrudan kolonun içine enjekte edilir, bu tekniğe de doğrudan kolona enjeksiyon denir.

Örnek verme, gaz kromatografisinde en önemli noktadır. Deneylerdeki tekrarlanabilirlik bu tekniğe çok bağlıdır. Örnek verme tekniğinin iyi olup olmadığı şöyle kontrol edilebilir: Enjektör kısmının sıcaklığı yükseltildiğinde veya verilen örnek miktarı azaltıldığında teorik plaka sayısı, N, artıyorsa örnek verme tekniği hatalıdır. Her örnek verişten sonra şırınga uygun çözücü çekilip atılarak temizlenmeli ve iğne kısmından vakum uygulanarak içi kurutulmalıdır (T. M. M. O. B., 1990).

Gaz Kromatografi Kolonları

Kolon sisteminin en önemli kısmıdır. Ayırma işlemi burada gerçekleşir. Bir ayırmanın başarılı olması, büyük ölçüde, uygun kolon seçimine bağlıdır. Analitik amaçlar için çapı 1/ 16" olan kapiler kolonlar ve 1/ 8", 1/ 4" lik kolonlar kullanılır. Eğer ayrılan bileşiklerin miktarının fazla olması isteniyorsa preparatif çalışma için yapılmış 3/ 8" ve 1/ 2" lik kolonlar kullanılır. Kapiler

EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ

kolonlarda destek katısı kullanılmaz ve durucu faz kolonun iç yüzeyine ince bir film halinde kaplanır. Kolonlar bakırdan, alüminyumdan, paslanmaz çelikten, camdan veya plastik olabilir.

Cam kolon en çok seçilenidir, ancak kırılabilirliği ve sisteme bağlama zorlukları kullanılmasını sınırlar. En çok kullanılanlar paslanmaz çelik kolonlardır.

Detektörler

Kolon bileşenleri içindeki bileşiklerin miktarını saptamak uygun bir detektör ile yapılır. Bir detektörde şu özellikler aranır: (1) Duyarlılığı yüksek olmalı, (2) Duyarlılığı, geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalı, (3) Her çeşit bileşiğe duyar olmalı, (4) Gaz akış hızı ve sıcaklık değişmelerinden etkilenmemeli, (5) Sağlam olmalıdır.

Bütün bu koşulları sağlayan ideal bir detektör yoktur, ancak iki tip detektörün bu şartlara yaklaşan verileri vardır. Bunlar, ısı iletken detektör ve alev iyonlaşma detektörüdür. Bundan başka çok az miktarları detekte edebilen elektron yakalama detektörü en çok kullanılan detektör türleridir.

Isı İletken Detektör

Bu detektöre "katharometre" de denir. Bileşenlerin konsantrasyon değişimine duyarlıdır.

$$D = k.c$$

Burada, D detektörün duyarlılığı (milivolt olarak), c detektörden geçen bileşiğin taşıyıcı gazdaki konsantrasyonudur.

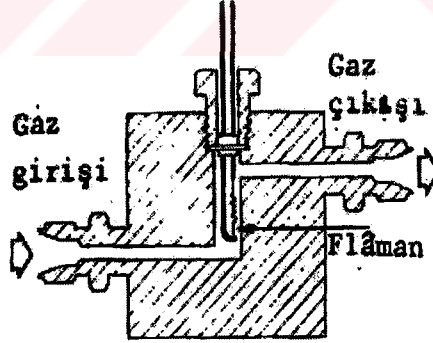
Sıcak cismin çevresine ısı iletme hızı, çevresini saran gazın bileşimine bağlıdır. O halde sıcak cismin ısı kaybetme hızının ölçülmesi gazın bileşimini bulmaya yarar. Küçük moleküllü gazlar ısıyı daha kolay iletirler. Bu detektörde, elektrik akımı geçirilerek bir flaman ısıtılmakta, açığa

EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ

çıkan ısı sabit bir hızla devamlı flamanın üzerinden geçirilen taşıyıcı gazla alınmaktadır. Ayrılan bileşiğin molekülleri, taşıyıcı gaza karıştığında, flamanın üzerinden geçen gazın bileşimi değişmekte ve flamanın ısı kaybetme hızı değişmektedir. Bu flamanın sıcaklığını değiştirir.

Flaman bir Wheatstone köprüsünün bir elmanı olarak bağlandığından, sıcaklığının değişmesi flamanın direncini değiştireceğinden köprünün dengesi bozulmakta ve köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir elektronik yükseltici ile büyütülüp kaydediciye gönderilir, böylece değişiklik kaydedilmiş olur.

Çalışma prensibi kısaca anlatılan detektörün duyarlığı flamandan geçen akım ile doğru, detektör blokunun sıcaklığı ile ters orantılıdır, çünkü akım arttıkça flaman daha fazla ısınmakta; blok sıcaklığı düştükçe, flaman ile çevresi arasında sıcaklık farkı, dolayısı ile ısı iletme hızı artmaktadır. Flaman akımını yükseltmek, detektör blokunun sıcaklığını düşürmek, ısı iletkenliği fazla olan taşıyıcı gazlar (H_2 , He) kullanmak ve detektörden geçen gaz akış hızını en düşük düzeyde tutmak detektörün duyarlığını artırır. Bir ısı iletken detektör bloku aşağıda gösterilmiştir (Willard et al, 1998).



EK 3 Şekil 5: Isı iletken Detektör Bloku

EK 3. GAZ KROMATOGRAFİSİ TEKNİĞİ

Alev İyonlaşma Detektörü

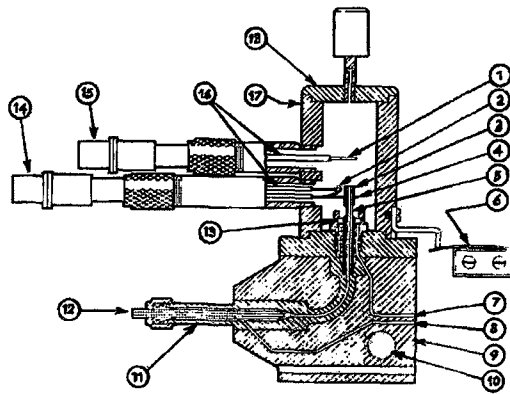
Bu detektör kütle akış hızına duyarlıdır:

$$D = k.M$$

Burada, D detektörün duyarlığı, m ayrılan bileşiğin toplam kütlesidir. Görüldüğü gibi detektör duyarlığı gaz konsantrasyonuna bağlı değildir, bu nedenle gaz akış hızının sabit olması kadar önemli değildir.

Gazların elektrik geçirgenliği gaz içindeki yüklü taneciklerin miktarıyla orantılıdır. Şimdi taşıyıcı gaz ile hidrojeni yakarsak ve yanma için gerekli hava veya oksijeni de sağlarsak yanma devamlı olarak alevde iyonlar oluşur. Alevin üstüne, doğru akımla beslenen iki elektrot yerleştirilirse, elektrotlardan, iyonlaşan tanecik miktarı ile orantılı bir akım geçer. Bu akım sabit bir dirençten geçirildiğinde, direncin iki ucu arasındaki potansiyel düşmesi sabiti, dirençten geçen akım miktarıyla orantılıdır. Bu potansiyel düşmesi, elektrometre ile yükseltip kaydediciye verilir. Taşıyıcı gazla gelen kolonda ayrılmış bileşik yanınca iyonlaşma artar ve elektrotlardan geçen akım fazlaşır. Detektörden sadece taşıyıcı gaz geçerken elektrotlardan akım geçmemesi için uygulanan doğru akıma ters ve miktarı ayarlanabilir bir potansiyel uygulanır, buna ters voltaj denir.

Bir alev iyonlaşma detektör bloku EK 3 Şekil 6' da gösterilmiştir.



- 1-Anot, 2-Alev Yakıcı Tel,
- 3-Alev Ucu, 4-Katod,
- 5-Seramik Yalıtkan, 6-Emniyet Anahtarı,
- 7-Hava Girişi, 8-Hidrojen Girişi,
- 9-Detektör Tabanı, 10-Blok Isıtıcı,
- 11-Detektör Girişi, 12- Kolon Efluenti,
- 13-Hava Yayıcı, 14-Alev Yakma Kablosu

EK 3 Şekil 6: Alev İyonlaşma Detektör Bloku

EK 3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ TEKNİĞİ

Bu detektör suya ve havaya karşı duyarsız olduğundan hava kirliliği ve sulu örneklerin analizinde çok kullanılır. Detektörde üç ayrı gaz kullanıldığından iyi bir detektör duyarlılığı ve kararlılığı, uygun gaz hızı seçmekle olur. Genellikle taşıyıcı gaz için 30 ml/ dak. hava için 300ml/ dak. en uygun değerlerdir. Bir detektör için en uygun hidrojen akış hızının saptanmasında şu şekilde hareket edilir: Bütün koşullar aynı tutulup, sadece hidrojen akış hızı değiştirilerek aynı miktar bir bileşik için kromatogramlar alınır ve pikin maksimum gösterdiği hidrojen akış hızı en uygun değer olarak saptanır. Hava hızının saptanmasında da aynı şekilde hareket edilir. Burada detektör duyarlılığı belirli bir hava akış hızında, plato değere ulaşır, yani hava akımı arttığında duyarlık değişmez.

Alev iyonlaşma detektörünün duyarlılığının madde miktarıyla artması geniş bir aralıkta doğrusal olduğundan, nicel analizlerde tercih edilir (Hirschfeld, 1980).

EK 4 DENEY METODLARI**EK 4.1: PİONA ANALİZİ (UOP 870)**

1. AMAÇ: Kaynama noktası 30-200 °C olan hidrokarbon numunelerinin n-parafin, izo-parafin, naften, olefin, ve aromatik bileşiklerinin % W (% ağı.) ve % V (% hac.) olarak kompozisyonunu belirlemek.

2. ÖZET: Numune OV-275, OV 101 (HP-1) ve Molecular Sieve kolonlarından oluşan kromatografi sistemine enjekte edilir. C11 doymuş hidrokarbonlar OV-275 kolonunu terk ettikten sonra valf sistemi ile bu kolondaki akış kesilir, aromatik fraksiyon bu kolonda tutulur. C11 doymuş hidrokarbonlar OV-275 kolonunu terk ettikten sonra Molecular Sieve kolonuna gelir, bu kolonda bileşenlerine ayrışır. OV-275 kolonunda tutulan aromatik fraksiyon desorbe edilir, OV-101 veya HP-1 kolonunda bileşenlerine ayrışır. Sonuçlar % W ve % V olarak PCI veya Chemstation programı ile hesaplanarak bulunur.

3. CİHAZ:

3.1.Kolon: Cihaz, üç adet dolgulu kolon; ısı programlı, alev iyonlaşma detektörlü (FID), otomatik enjeksiyon özelliklerine sahip HP/ AC 6890 PIONA ANALYZER marka gaz kromatografisi ve Chemstation yazılımı kullanan bir bilgisayardan oluşmuştur.

4. ÇALIŞMA ŞARTLARI:

Taşıyıcı Gaz: Helyum	H ₂ , FID:35ml/dk.
Ön Giriş Basıncı: 298 kPa	Pt Katalizör, H ₂ Basıncı: 210 kPa
Ön Giriş Sıcaklığı: 130 °C	H ₂ Basıncı: 490 kPa
He (A akış hızı): 20 ml/dk.	H ₂ , Pt Katalizör: 14 ml/dk.
Arka Giriş Basıncı: 45 kPa	Detektör: FID
Arka Giriş Sıcaklığı: 140 °C	Kolon Sıcaklığı: 130 °C
He (B akış hızı): 8 ml/dk.	Numune Miktarı: 0,1-0,3 µl

EK 4 DENEY METODLARI

5.DOĞRULAMA: Standartlar enjekte edilir ve standart içindeki bileşenlerin alıkonma zamanları (RT) bulunur. Bu RT' ler dikkate alınarak cihaza otomatik doğrulama yaptırılır. Doğrulama 12 ayda bir yaptırılır.

6. HESAPLAMA: Her bileşen veya toplam grup bileşenlerinin % W ve % V miktarları Chemstation programı ile hesaplanır.

7. SONUÇLARIN VERİLMESİ: Sonuçlar 0,02 % W hassasiyetle verilir.



EK 4 DENEY METODLARI

EK 4.2: PETROL ÜRÜNLERİNİN DESTİLASYONU (ASTM D 86)

1. AMAÇ: Bu metod ile benzin, nafta, kerosen, mazot ve benzeri petrol ürünlerinin destilasyonu yapılır.

2. ÖZET: Numunenin özelliğine bağlı olarak verilen şartlarda 100 ml numune destile edilir. Destilatın belirli hacmine karşılık gelen sıcaklık değerleri okunur ve kaydedilir.

3. CİHAZ: Isıtıcı ve soğutucu sistemli destilasyon cihazı, 125 ml' lik destilasyon balonu, 100 ml' lik mezür ve termometre kullanılmıştır.

4. İŞLEM: Destilasyon balonu ve mezür aseton ile temizlenip kurutulur. Numunede su olup olmadığı kontrol edilir. Eğer su varsa ve numunenin ilk kaynama noktası 66°C ' nin altında ise numune tekrar alınır. Eğer su varsa ve numunenin ilk kaynama noktası 66°C nin üstünde ise numune süzgeç kağıdından süzülür. Susuz sodyum sülfat ile çalkalanarak dibe çökmesi beklenir ve üstteki berrak faz alınır. Soğutucu banyo, balon, termometre ve numune soğutulur.

5. DENEYİN YAPILIŞI

5.1. 100 ml numune mezüre alınır ve mezürde hiç numune kalmayacak şekilde destilasyon balonuna boşaltılır.

5.2. Termometrenin civa kapılarının başlangıcı balonun yan çıkış borusunun alt hizasına gelecek şekilde mantar ile yerleştirilir.

5.3. Balon, yan çıkış borusu cihazın soğutucu borusuna 2,5-5.0 cm girecek şekilde mantar vasıtası ile sıkıca yerleştirilir. Cihazın asansörü hareket ettirilerek balon dik bir şekilde yerleştirilir.

5.4. Mezür kurutulmadan numune özelliğine uygun bir banyoya konur, banyo suyunun yüksekliği 100 ml' yi geçmelidir.

5.5. Kondenserin ucu mezürün tam ortasına gelmeli ve en az 2,5 cm içine girmeli fakat 100 ml çizgisinin altına inmemelidir. Mezürün üzeri metal halka ile kapatılır.

5.6. Isıtıcı açılır ve ilk destilat damlası 5 ile 10 dk' da alınacak şekilde ayarlanır. İlk damlanın düştüğü andaki sıcaklık, ilk kaynama noktası (I.K.N) olarak kaydedilir. I.K.N alındıktan sonra kondenserin ucu mezürün kenarına değecek şekilde yerleştirilir.

EK 4 DENEY METODLARI

5.7. Sıcaklık ilk % 5' i 60-75 sn' de alınacak şekilde ayarlanır.

5.8. İlk % 5 alındıktan sonra sıcaklık, dakikada 4-5 ml destilat gelecek şekilde ayarlanır. % 10 ve katlarına karşılık gelen hacimler ve sıcaklık değerleri kaydedilir. % 95 alındıktan sonra ısıtıcı, son kaynama noktasında (S.K.N) 3-5 dk' da alınacak şekilde ayarlanır. Sıcaklık yükseldikten sonra 2-3 °C düşmeye başladığı andaki sıcaklık S.K.N olarak kaydedilir.

5.9. Bazı numunelerin destilasyonu sırasında duman çıkararak bozunduğu gözlenir. Bu sırada okunan sıcaklık değişimleri, "Bozunma Noktası" olarak kaydedilir. S.K.N veya bozunma noktası alındıktan sonra cihaz kapatılır ve soğumaya bırakılır.

6. HESAPLAMA:

6.1. Mezürde toplanan destilat 0,5 hassasiyetle okunur ve % verim olarak kaydedilir.

6.2. Balonda kalan bakiye mezüre boşaltılır. Toplam hacim ile verim arasındaki fark, % bakiye olarak kaydedilir:

6.3. Toplam hacim ile 100 ml arasındaki fark % kayıp olarak kaydedilir.

$$\% \text{ Kayıp} = 100 - (\% \text{ verim} + \% \text{ bakiye})$$

7. SONUÇLARIN VERİLMESİ: İ.K.N' dan itibaren belirli hacimlere karşılık gelen sıcaklık değerleri 0,5 °C hassasiyetle okunup, sonuç olarak kaydedilir.

EK 4 DENEY METODLARI**EK 4.3: SPESİFİK GRAVİTE TAYİNİ (HİDROMETREYLE, ASTM 1298)**

1. AMAÇ: Bu metod ham ve sıvı petrol ürünlerinde yoğunluk, spesifik gravite ve API gravite tayinini yapar. Bu metodun uygulanabilmesi için numunenin buhar basıncının 1,77 atm' den küçük olması gerekir.

2. ÖZET: Hidrometrenin serbestçe yüzebileceği büyüklükteki mezûre numune konur ve hidrometre daldırılır. Numune, hidrometre ve mezûr arasındaki sıcaklık dengesi kurulunca ölçüm yapılır.

3. CİHAZ: Hidrometre (ASTM E 100 Spesifikasyonlarına uygun), termometre, mezûr (250 ml)

4. İŞLEM:

4.1. Numune oda sıcaklığında viskoz ise belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve mezûrün kenarlarına sıçratılmadan ve köpürtmeden dikkatlice konur. Mezûr hava akımı olmayan düzgün bir yüzeye konur.

4.2. Hidrometre, numunenin içine dikkatlice daldırılarak sıcaklığın dengeye gelmesi beklenir.

4.3. 0,25 °C hassasiyetle numunenin sıcaklığı ölçülür.

4.4. Hidrometre hareketsiz kalınca iki skala batacak şekilde hafifçe üstten bastırılır ve bırakılır.

4.5. Hidrometre dengeye geldiğinde mezûrün kenarına değmemelidir.

4.6. Sıvı yüzeyi hizasında skala değeri okunur ve kaydedilir.

4.7. Numune sıcaklığı tekrar okunur. İlk okuma sırasında 0,5 °C' den fazla fark olmamalıdır.

5. HESAPLAMA: Numunenin ölçüldüğü sıcaklıktaki gravite değeri, spesifik gravite değeridir.

6. SONUÇLARIN VERİLMESİ: Spesifik gravite, virgülden sonra dört rakam olarak verilir.

EK 4 DENEY METODLARI

EK 4.4: MİKROKULOMETRE İLE TOPLAM KÜKÜRT TAYİNİ (UOP 727)

1. AMAÇ: Bu metod, hidrokarbonlar içindeki 0,1-1 ppm seviyesinde veya daha yüksek seviyede olan toplam kükürdü tayin eder. Numuneler, eğer viskozitesi uygun ise şırınga ile direkt olarak enjekte edilerek analizlenir. Yüksek miktarda kükürt içeren numuneler uygun bir solvent ile seyreltikten sonra analizlenebilir. Kükürt seviyesinden 10 kat fazla halojenürler, % 10' dan büyük azot içeriği ve ağır metaller analiz sonucunu etkiler.

2. ÖZET: Numune, akış halinde olan Helyum-Oksijen akımının içerisine 1µl şırınga ile enjekte edilir ve yakma fırınında bulunan piroliz tüpünün içinden geçirilir. Oluşan kükürt dioksit titrasyon selinin içine geçer ve iyodometrik olarak titre edilir. Harcanan iyot kulometrik olarak yer değiştirir. Elektrolitteki iyot dengesini yeniden kurmak için gerekli akımın miktarı, numunedeki toplam kükürdün bir ölçümüdür.

2.1. AÇIKLAMA: Sel reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Elektrolitte harcanan triiyodür iyonları referans / sensör elektrotları tarafından algılanır ve mikrokulometre ile jeneratör elektrotlarından gelen akım ile elektriksel olarak yer değiştirir.



3. CİHAZ VE REAKTİFLER:

3.1 CİHAZ: Analitik terazi, cam şişe (50 ml), iğne vana (Helyum ve Oksijen ayarı için), basınç regülatörü, kısaç (piroliz tüpü ve selin birleştirilmesinde kullanılır), piroliz fırını, piroliz tüpü, kuvarz çıkış tüpü takımı, kuvarz yünü, balonjoje (50-100 ve 1000 ml' lik), pipet (5-10 cm' lik), titrasyon seli, titrasyon sel kapağı, septum, şırınga (10-50 µl' lik), Platin elektrotlar, şişe (1000 ml' lik), conta (çıkış tüpüne takılır) kullanılır.

3.2. REAKTİFLER:

3.2.1. Buzlu asetik asit, aseton, dibütil sülfid (C₈H₈S), helyum, iyot (kristal), izo-oktan, oksijen (ultra saflıkta), potasyum iyodür (kristal), sodyum azid (kristal).

3.2.2. Elektrolit Çözeltisi: 0,5 g potasyum iyodür ve 0,6 g sodyum azid tartılıp 1000 cm' lik volumetrik balona konular ve saf suyla çözülür. Sonra 5 ml asetik asit ilave edilerek saf suyla seyreltilir.

EK 4 DENEY METODLARI**4. İŞLEM:****4.1. HAZIRLIK:**

4.1.1. Sel, çıkış tüpü, pipet, balonjoje ve platin elektrotların temizlenmesi için malzemeler kromik asitle temizlendikten sonra deiyonize su ile çalkalanır ve kurutulur.

4.1.2. Numunelerden kükürt konsantrasyonu yüksek olanlar, kükürtsüz uygun bir eluentle seyreltilirler.

4.1.3. Selin üzerine elektrotlar ve ısıtıcı bandı yerleştirilir.

4.1.4. Titrasyon selindeki referans elektrodun bulunduğu bölmeye, iyotların aşağıya düşmemesi için konan kuvarz yün iyice karıştırılarak içindeki hava kabarcıkları tamamen çıkarılır.

4.1.5. Kuvarz yün üzerine kristal haldeki iyot konur.

4.1.6. Titrasyon seli, kol tarafındaki tüm hava kabarcıklarını gidermek için, taze elektrolitle 2-3 kez flaş edilmelidir.

4.1.7. Piroliz tüpü, fırın içine uygun bir şekilde konur.

4.1.8. Kuvarz çıkış tüpüne ½" lik kuvarz yünü konur ve piroliz tüpünün içine, sıcak bölgeye en yakın olacak şekilde yerleştirilir.

4.1.9. Piroliz tüpü çıkış kısmına helyum ve oksijen gazları bağlanır.

4.1.10. İşletme parametreleri aşağıdaki gibi ayarlanır:

a-Yanmayı sağlayan gaz (oksijen) akışı: 65 ml/dk, taşıyıcı gaz (helyum): 45 ml/dk

b- Fırın bölge sıcaklıkları: Giriş: 750 °C, çıkış: 775 °C

4.1.11. Titrasyon seli, elektrolit çözeltisi ile hava kabarcığı kalmayacak şekilde doldurulur. Sonra piroliz tüpüne bağlanır ve gasseline kararlı olana kadar eklenir.

EK 4 DENEY METODLARI**4.2. DENEYİN YAPILIŞI:**

4.2.1. Şırınga ile hava kabarcığı kalmayacak şekilde 10 µl çekilir.

4.2.2. Cihaz çalıştırılır.

4.2.3. 4 dk sonra sonuç alınır.

4.2.4. 5 dk sonra ikinci numune verilir.

5. HESAPLAMA:

$$\text{Kükürt wt. ppm} = \frac{\text{Numunedeki kükürt kons. (ng/µl)}}{\text{Numunenin yoğunluğu (g/cm}^3\text{)}}$$

6. SONUÇLARIN VERİLMESİ: Sonuçlar ppm olarak verilir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı : Özgür

Soyadı : POLAT

Doğum Yeri : Zonguldak

Doğum Yılı : 11.05.1977

Mezun Olduğu Okullar : 1995 – 1999 Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
1999 – 2001 Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya A.B.D.
Organik Kimya Yüksek Lisans Programı

Mesleği : Kimyager

Adres : 56/2 sok. No: 5 Da:12 35290 İZMİR

Tel: 0 232 224 82 93

ÜÇ. YÜKSEK LİSANS ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ