

**T.C.  
MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI**

## **KİMYA TEKNOLOJİSİ**

### **DİZELDEN KÜKÜRT GİDERME VE KÜKÜRT GERİ KAZANIM ÜNİTESİ (KKGKÜ)**

**Ankara, 2014**

- Bu modül, mesleki ve teknik eğitim okul/kurumlarında uygulanan Çerçeve Öğretim Programlarında yer alan yeterlikleri kazandırmaya yönelik olarak öğrencilere rehberlik etmek amacıyla hazırlanmış bireysel öğrenme materyalidir.
- Millî Eğitim Bakanlığınca ücretsiz olarak verilmiştir.
- **PARA İLE SATILMAZ.**

# İÇİNDEKİLER

AÇIKLAMALAR .....	iii
GİRİŞ .....	1
ÖĞRENME FAALİYETİ-1 .....	2
1. DİZEL KÜKÜRT GİDERME ÜNİTESİ.....	2
1.1. Dizel Küçükrt Giderme Ünitesi Ekipmanları.....	3
1.1.1. Reaktör .....	3
1.1.2. Kompresörler.....	4
1.1.3. Fırınlar .....	4
1.1.4. Kolonlar.....	4
1.1.5. Eşanjörler ve Fanlar .....	5
1.1.6. Dramlar.....	5
1.1.7. Pompalar.....	5
1.1.8. Kontrol Vanaları.....	5
1.1.9. Filtreler .....	6
1.1.10. Flare (Fleyr) Sistemleri .....	7
1.1.11. PSV'ler .....	7
1.1.12. Rejenerasyon Sistemleri .....	7
1.1.13. Enjeksiyon Sistemleri.....	7
1.2. Dizeli Hidrojenle Muamele.....	8
1.2.1. Hidrojenle Muamele Reaksiyonları .....	8
1.3. Proses Değişkenleri .....	11
UYGULAMA FAALİYETİ.....	14
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME.....	17
ÖĞRENME FAALİYETİ-2 .....	18
2. KÜKÜRT .....	18
2.1. Fiziksel Özellikleri ve Kimyasal Özellikleri.....	18
2.2. Kullanım Alanları.....	19
2.3. Küçükrt Elde Etme Prosesi .....	20
2.3.1. Prosesin tanımı .....	20
2.3.3. Proseste Kullanılan Kimyasallar .....	22
2.3.4. H <sub>2</sub> S kaynağı.....	22
UYGULAMA FAALİYETİ.....	24
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME.....	26
MODÜL DEĞERLENDİRME .....	27
CEVAP ANAHTARLARI.....	29
KAYNAKÇA .....	30

# AÇIKLAMALAR

<b>ALAN</b>	<b>Kimya Teknolojisi</b>
<b>DAL/MESLEK</b>	<b>Rafineri Teknisyeni / Petrol - Rafineri</b>
<b>MODÜLÜN ADI</b>	<b>Dizelden Kükürt Giderme ve Kükürt Geri Kazanım Ünitesi (KGKÜ)</b>
<b>MODÜLÜN TANIMI</b>	Bu modül dizel ürününden kükürt giderimini sağlamak ve rafineri ürünlerinden elde edilen H <sub>2</sub> S'ü elementel kükürde dönüştürme ile ilgili bilgi ve becerilerin kazandırıldığı bir öğrenme materyalidir.
<b>SÜRE</b>	40/16
<b>ÖNKOŞUL</b>	Ham Petrolün Destilasyonu modülünü başarmış olmak
<b>YETERLİK</b>	Dizelden Kükürt Giderme ve Kükürt Geri Kazanım Ünitesini (KGKÜ) çalıştırmak
<b>MODÜLÜN AMACI</b>	<b>Genel Amaç</b> Bu modül ile gerekli ortam sağlandığında dizelden kükürt giderme ve kükürt geri kazanım ünitelerini çalıştırabileceksiniz. <b>Amaçlar</b> 1.Dizel ürününden kükürt giderimini sağlayabileceksiniz. 2.Rafineri ürünlerinden elde edilen H <sub>2</sub> S'ü elementel kükürde dönüştürebileceksiniz.
<b>EĞİTİM ÖĞRETİM ORTAMLARI VE DONANIMLARI</b>	<b>Ortam:</b> Temel kimyasal işlemlerini yapmak için gerekli donanım ve tüm donanımın bulunduğu laboratuvar, kütüphane, internet, bireysel öğrenme ortamları vb. <b>Donanım:</b> Atölyede teknoloji sınıfı, internet, ilkyardım malzemeleri, proses ekipmanları, LPG numunesi, kostik, sıcaklık ve basınçölçerler,numune kapları , kükürt ünitesi ekipmanları, ham petrol, cetvel, çizim kâğıdı, katalist
<b>ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME</b>	Modül içinde yer alan her öğrenme faaliyetinden sonra verilen ölçme araçları ile kendinizi değerlendireceksiniz. Öğretmen modül sonunda ölçme aracı (çoktan seçmeli test, doğru-yanlış vb.) kullanarak modül uygulamaları ile kazandığınız bilgi ve becerileri ölçerek sizi değerlendirecektir.

# GİRİŞ

## **Sevgili Öğrenciler,**

Ham petrol ünitesinde, elde edilen dizel ve kerosen ürünleri içinde yüksek miktarda organik kükürt bileşikleri bulunmaktadır. Bu ürünler çevre kirliliği açısından direkt olarak satıŖa hazır özellikteki ürünler değildir. Bu nedenle dizel ve kerosen ürünleri kükürt giderme ünitelerine Ŗarj edilerek içindeki kükürt bileşiklerinden ayrıştırılır.

Sizler, bu modülde dizelden kükürt giderme ünitesinin kısımlarını ve nasıl işlediğini öğreneceksiniz. Rafinerileri, cezai yaptırımlardan dolayı ciddi anlamda yatırım yapmaya zorlayan bir konuda, siz de fikir sahibi olabileceksiniz.

# ÖĞRENME FAALİYETİ-1

## AMAÇ

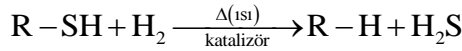
Gerekli ortam sağlandığında kuralına ve tekniğine uygun olarak dizel ürününden kükürt giderimini sağlayacaksınız.

## ARAŞTIRMA

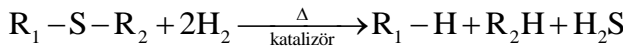
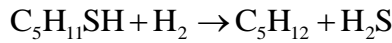
- Dizel içinde kükürt ve kükürt bileşiklerinin olması neden istenmez? Sebeplerini araştırınız.
- Çevrenizde bulunan işletmelerde dizel kükürt giderme ünitesinin özelliklerini araştırınız.

## 1. DİZEL KÜKÜRT GİDERME ÜNİTESİ

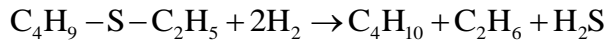
Petrolün doğal içeriğinde bulunan kükürdün, çevreye pis koku vermesi, ürünlerin özelliklerini (örneğin benzinin oktan değerinin azalması) bozması, bileşiklerinin asidik karakterde olup korozyona neden olması ve sonraki işlemlerde kullanılan pahalı katalizörlerin (platin) etkenliklerini kaybettirmeleri (katalizör zehirlenmesi) nedenleriyle petrol ürünlerinden giderilmesi gerekir. Bunun için en etken yöntem, aşağıda gösterildiği gibi kükürdün hidrojenle katalitik reaksiyona girip sonra ortamdan hidrojen sülfür şeklinde uzaklaştırılmasıdır.



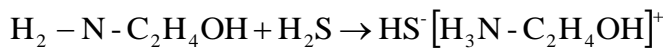
Alkil merkaptan



Dialkil sülfür



Oluşan  $H_2S$  ya buhar basıncı vasıtasıyla ya da aşağıda gösterildiği gibi monoetanolamin (MEA) çözeltisinde çözüldürülerek ayrıştırılır. Sonra çözelti, geri kazanılıp tekrar işlemden kullanılır.



Katalitik

hidrojenlenmenin tipik bir örneği olan bu işlemde, yabancı atom kükürdün bağları kırılıp hidrojenle kararlı hâle getirilip asıl üründen ayrıştırılır. Bu reaksiyon türü, hidrodesülfürizasyon olarak bilinip 250-260 °C’ de oluşmaya başlar ve oluşum hızı, 315 °C’ ye kadar sıcaklıkla hızlı olarak artar. Ancak 345 °C’ nin üstünde sıcaklık artışı reaksiyon hızını pek az etkiler (Sülfürü ayırmak için uygulanan hidrotreating prosesine hidrodesülfürizasyon denir.).

Delsülfürizasyon prosesi rafineri akımlarının bazılarında gereklidir. Örneğin reforming prosesine verilen akımlardaki fazla sülfür ünitedeki katalizörlerin aktivitelerini bozar. FCC’de elde edilen benzin fraksiyonlarında limitlerden fazla sülfür bulunmasına neden olur. Reformüle benzinlerde istenilen çok düşük sülfür limitlerinin sağlanabilmesi için FCC benzininin bile büyük bir kısmının desülfürizasyon prosesinden geçirilmesi gerekir.

Tipik bir hidrodesülfürizasyon ünitesinde, havası giderilen hammadde hidrojenle karıştırılır, bir ısıtıcıda (600-800 F) ve basınç altında (1,000 psi) sabit-yataklı katalizörlü bir reaktöre gönderilir.

Reaktörde hammaddedeki sülfür ve nitrojen bileşikleri hidrojen sülfür ve amonyağa dönüşür.

## 1.1. Dizel Kükürt Giderme Ünitesi Ekipmanları

### 1.1.1. Reaktör

Desülfürizer reaktörü yüksek basınç, sıcaklık ve hidrojen ortamında şarjın içindeki zararlı olan bileşiklerin arındırılması için dizayn edilmiştir.



Resim 1.1: Desülfürizer (desülfürizer) reaktörü

## 1.1.2. Kompresörler

Kompresörler gaz basan ekipmanlardır. Desülfürizer da iki tip kompresör vardır. Tek kademeli kompresör ve çift kademeli kompresörler.

### ➤ Tek Kademeli Kompresör

Desülfürizer ünitesinin yüksek basınç separatör dramından çıkan %90 saflıktaki (kerosin durumu) hidrojeni şarj ısı değiştiricileri girişine vererek devir daim ettirmek için dizayn edilmiştir. Tek kademeli olup iki silindiri vardır.

### ➤ Çift Kademeli Kompresör

Platformer ünitesinden veya rafineri hidrojen hederinden gelen H<sub>2</sub> tek kademeli kompresörlerinin çıkışına basmak için dizayn edilmiştir.

### ➤ Kirli Gaz Kompresörü

Bu kompresör desülfürizer ünitesindeki stripper kolonu reflüks dramından çıkan 39,3 molekül ağırlığında olan kirli gazı fuel gaz temizleme sistemine basmak için dizayn edilmiştir.

## 1.1.3. Fırımlar

Belirli bir sıcaklıktaki akışkanın sıcaklığını yakıt kullanmak suretiyle daha yüksek bir sıcaklığa getirebilmek için kullanılan ekipmanlara rafinerilerde fırın denir. Söz konusu akışkan kerosin, dizel ve hidrojenidir. Fırınlarda yakıt olarak sıvı (fuel oil) ve gaz (fuel gaz) yakıt kullanılır.

## 1.1.4. Kolonlar

Desülfürizer da sadece stripper kolonu bulunmaktadır. 28 adet valfli tepsi vardır. Alçak basınç seperatöründen gelen şarj eşanjörlerden geçerek 187 oC civarına kadar ısınarak şarj 10. tepsi üzerine dökülür. Şarjın bir kısmı buharlaşarak kolon tepesine gider, mayi fazında kalan hidrokarbonlar kolon dipte seviye oluşturur. Kolon dip reboiler (reboiler) ve mahsül bölmesi olmak üzere iki bölmedir. Reboiler bölgesinden pompa ile basılarak fırına verilir. Burada ısıtılan ürün tekrar kolona döner.

Kolon dip sıcaklığına göre buharlaşan ince hidrokarbonlar ve H<sub>2</sub>S, hava soğutucularında soğuyarak reflüks dramına gelir. Burada mayi ve kirli gaz birbirinden ayrılır. Mayi reflüks olarak kolon tepeye verilir, gaz ise kirli gaz sistemine kompresörle basılır. Dolayısı ile reaktörde kükürten temizlenmiş olan ürünün içerisinde yoğun olarak bulunan H<sub>2</sub>S düşük basınçta temizlenir. İstenen speklere gelen ürün tankına çevrilir.



### 1.1.5. Eşanjörler ve Fanlar

#### ➤ Eşanjörler

Bir ısı değiştirici içinden geçen iki akışkan arasında ısı transferini sağlayan bir ekipmandır. Isı değiştiricilerin amacı ısı enerjisinden azami derecede faydalanılarak yakıt tasarrufu sağlamaktır.

#### ➤ Fanlar

Soęutma amaçlı kullanılan bir diğer ekipmanlardır. Hava soğutucuları bir proses akışkanının sıcaklığını hava üflemek suretiyle dūřürmeye yarayan ısı değiştiricilerdir.

### 1.1.6. Dramlar

Proses ekipmanları arasında en basit olanı dramlardır. Dramlarda genel olarak mahsül, su ve gaz ayırımı için kullanılır. Bunun dışında işlev açısından çeşitli dramlar vardır. Ünitadaki dramlar işlev açısından aşağıdaki gibidir.

- Reflüks Dramları
- Fuel Gaz Knock-Out Dramı
- Enjeksiyon Dramları
- Temiz Kondanse Dramı
- Su ve Steam (stim) Dramları

### 1.1.7. Pompalar

Pompa akışkanların bir ortamdan başka bir ortama taşınmasını sağlayan ve mekanik enerjiyi hidrolik enerjisine eviren ekipmanlardır ya da kısaca sıvıları taşımak için kullanılan mekanik bir aygıttır. Pompalar, sıvıyı dūřük basınçtan yüksek basına hareket ettirir ve bundan dolayı basınç içinde bir fark oluşturur.

Santrifūj, pistonlu ve kademeli pompalar en yaygın olarak kullanılan pompalardır ve desulfürizer ünitesinde bu çeşit pompalar kullanılmaktadır.

### 1.1.8. Kontrol Vanaları

Kontrol vanalarında diyaframa uygulanan hava mil üstündeki yayı sıkıştırarak hareketi sağlar. Kontrol vanaları direk ve ters (direct and reverse acting) aksiyonlu olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilirler.

- **Direkt aksiyonlu:** Hava basıncının artmasıyla açar.
- **Reverse aksiyonlu:** Hava basıncının artmasıyla kapatır.

Çoęu vana direkt aksiyondan, ters aksiyona dūnūřtürülebilir. Vanalar iřletmelerin güvenlięi açısından farklı řekillerde dizayn edilmiřlerdir.

### 1.1.9. Filtreler

Filtreler kompresörün yağlama sisteminde bulunur. Kompresör karteri içindeki pompa emiş borusu ucunda tel elek tipi bir süzgeç yerleştirilmiştir. Süzgecin amacı yağ içindeki büyük yabancı cisimleri yakalamaktır. Bu süzgeç her kartel yağ değişiminde temizlenmeli ve yenilenmelidir.

Kompresörde kartuş tipi filtreler vardır, bunlar kompresör yağ soğutucu çıkışına yerleştirilmiştir. Yağ ana yatağa girmeden önce bu filtreden geçerek temizlenir. Zamanla kirlenen filtrede basınç düşümü oluşur, basınç düşümü çok artarsa yüksek basınç fark alarmı çalar. Böyle bir durum oluşmadan filtre kirlendiğinden değiştirilmelidir.



Resim 1.2: Desülfrizer ünitesi filtre çeşitleri

### 1.1.10. Flare (Flejr) Sistemleri

Ünitelerde flare (flejr) hederi vardır. Flare hederleri kolonlar ve dramlar devre dışı yapılırken veya ünite devreye alınırken, ünite devrede iken sistemdeki ani basınç yükselmelerinden dolayı manuel veya otomatik olarak vanaların açılması ile sistemdeki fazla gazın boşaltıldığı yerdir. Bu boşaltılan gaz flare'a gider ve orada yanar. Ünite içerisinde flare hederinin canlı tutulması için fuel gaz süpürme gazları devamlı açık tutulur.

### 1.1.11. PSV'ler

Emniyet valfleri (PSV'ler) kolonlarda, dramlarda ve pompaların soğutma suyu hatlarında da vardır.

PSV'ler ani basınç artışından meydana gelen sıvı veya gaz fazlasını atmosfere veya tanka aktararak basıncı düşürür ve sistemi korur. Kazanlar ve yüksek basınçtan zarar görebilecek ekipmanlar bu tip vanalarla korunur. Emniyet vanaları genellikle yay baskısıyla çalışırlar. Basınç set edilen değerin üstüne çıkınca yay akışa müsaade edecek şekilde esner. Bu vanalar emniyet vanası ya da relief vanalar olarak bilinirler. Emniyet vanaları (PSV) genelde stim, hava, gaz servislerinde kullanılır. Relief Vanalar (RV) ise sıvı servislerine uygundur.

### 1.1.12. Rejenerasyon Sistemleri

Desülfürizer da rejenerasyon işlemi desülfürizer katalistinin aktivitesini kaybedip giderme reaksiyonlarını gerçekleştirmemesi sebebi ile katalist üzerindeki kokun yakılarak tekrar aktivite kazandırılması için yapılan bir işlemdir.

Rejenerasyon işlemi belirli bir sıcaklıkta, kontrollü olarak hava ve steam (stim) karışımı ile reaktör içindeki katalist üzerinde oluşan kok birikiminin yakılması ile gerçekleşen bir işlemdir.

### 1.1.13. Enjeksiyon Sistemleri

Desülfürizer kimyasal kullanımı sadece desülfürizer reaktör katalisti rejenere olduğunda veya yeni katalist yüklendiğinde katalist aktivitesini düşürüp kükürt zehirlenmesi yapılması için uygulanmaktadır.

#### ➤ DMDS Enjeksiyonu

DMDS, dimetildisülfid rejenerasyon yapılmış olan katalistin ilk devreye alınırken katalistin ani reaksiyonunu önlemek için yapılan ön sülfürleme işleminde kullanılır. Enjeksiyon pompası ile unifiner şarj pompası veya desülfürizer (desülfürizer) şarj pompası emiş hattına talimata göre verilir.

DMDS ikmali yapılacağında koruyucu gözlük, solvante dayanıklı eldiven ve koruyucu giysi giyilmeli, temiz hava tüpü kullanılmalıdır. DMDS, yanıcı ve solunduğunda ya da vücuda temas hâlinde zararlı, tahriş edici bir kimyasaldır.

## 1.2. Dizeli Hidrojenle Muamele

Proses katalizörlerini pasifleştiren sülfür, azot, oksijen, halojen ve eser metal safsızlıkları gibi safsızlıkları gidermek ve aynı zamanda yakıtlarda gam oluşumunu azaltmak amacıyla olefinler ve diolefinleri parafinlere dönüştürerek fraksiyonların kalitesini yükselten hidrojen ile muamele prosesi (hidroişlem -hydrotreating) kullanılır. Bu proses, genellikle sülfür ve azotun katalizör üzerinde yan etkileri olabilecek proseslerin (katalitik reformer ve hidrojen ile kırma üniteleri gibi) öncesinde yer alır.

Bu proseste, yüksek miktarlarda hidrojen varlığında yüksek basınç ve sıcaklıkta şarj (besleme stoklarını) ve safsızlıkları hidrojenle reaksiyona sokmak için katalizörler kullanılır.

Hidroişlem teknolojisi kükürt, azot, metaller, veya doymamış hidrokarbonlar gibi istenmeyen içeriklerin ayrıştırılmasında en çok kullanılan damıtma işlemlerinden biridir.

### 1.2.1. Hidrojenle Muamele Reaksiyonları

- Hidrojen ile muamele birkaç reaksiyon kategorisine ayrılabilir:
  - **Sülfür Giderme (Hidrodesülfürizasyon)**
  - **Azot Giderme (Hidrodenitrifikasyon)**
  - **Olefinlerin Doyurulması**
  - **Aromatiklerin Doyurulması**

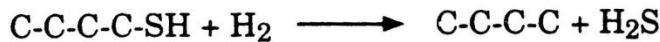
#### 1.2.1.1. Kükürt Giderme

Ünite şarjı içerisindeki kükürt çok değişik formlarda olabilir. Kükürt kritik bir miktarın üzerinde desülfürizer katalisti için geçici bir zehirdir ve mahsul dağılımını istenmeyen yönde etkiler. Şarjdaki kükürt miktarının minimum olması gerekir.

Kükürt giderme reaksiyonları orta derecede ekzotermik reaksiyonlardır diğer tüm reaksiyonlar içerisinde en hızlı olanıdır. Sıcaklığın artırılması kükürt ayrıştırmasını da arttıran bir faktördür.

Hafif bileşikler olan merkaptan ve disülfid kolayca H<sub>2</sub>S'e dönüştürülebilmektedir. Daha ağır formdaki heteroatomik aromatik kükürt bileşiklerini H<sub>2</sub>S'e dönüştürebilmek oldukça zordur. Tipik kükürt giderme reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir;

a) Merkaptan



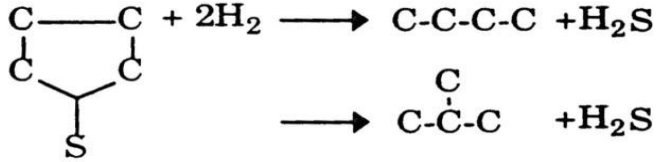
b) Sülfid



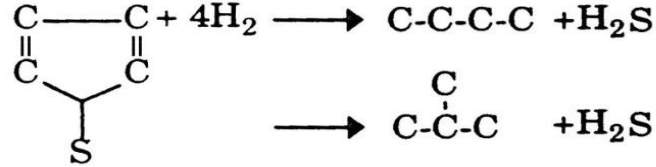
c) Disülfid



d) Siklik sülfid



e) Tiyofenik



### 1.2.1.2. Azot Giderme

Azot giderme kükürt gidermeye oranla daha zordur. Yan reaksiyon ürünleri sonucu oluşan azot bileşiklerini hidrojenle reaksiyona sokmak orijinal reaksiyona girenleri hidrojenle reaksiyona sokmaktan daha zordur.

### 1.2.1.3. Oksijen Giderme

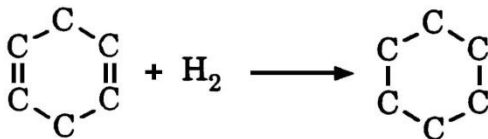
Organik bileşikli O<sub>2</sub>, karbon hidroksil bağının hidrojenasyonu ile giderilir. Reaksiyon sonunda su ve ilgili aromatik molekül açığa çıkar.

### 1.2.1.4. Olefinlerin Giderilmesi

A-)Lineer olefin



B-)Siklik olefin



Olefin doyum reaksiyonları çok hızlı bir şekilde gerçekleşir ve çok yüksek reaksiyon ısısına sahiptir.

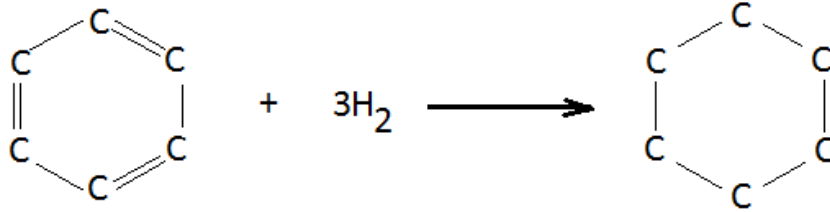
### 1.2.1.5. Metallerin Giderilmesi

Organo-metalik (metal içeren hidrokarbonlar) bileşenlerin, bozunma mekanizmaları tam olarak anlaşılmamış olmakla birlikte adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyon içeren bir mekanizmayla katalist üzerinde tutulduğu bilinmektedir. Katalistin, metalleri yüzeyinde tutabilmesinin bir sınırı vardır. Katalistin ömrü, büyük ölçüde operasyon sırasında üzerinde birikecek metal miktarına göre belirlenecektir.

Şarjdaki metallerin giderilmesi boru tipi akış esnasında olmaktadır. Birçok şarjda doğal olarak bulunan organik metaller nikel ve vanadyumdur. Demir, katalist yataklarının üzerinde korozyon ürünü olan demir sülfür şeklinde birikir. Şarjda bulunan sodyum, kalsiyum ve magnezyum şarjın tuzlu su ya da katkı maddeleriyle temas etmesinden kaynaklanır. Atmosferik kolon tepe sistemini korozyondan korumak ve köpürmeyi kontrol etmek için kullanılan kimyasalların gerektiği şekilde kullanılmaması şarjda fosfor ve silis bulunmasına neden olmaktadır.

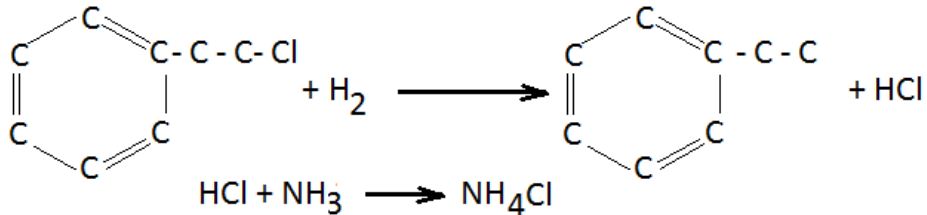
### 1.2.1.6. Aromatiklerin Doyurulması

Ön arıtma reaksiyonlarının en zor olanı aromatik doyum işlemidir.



### 1.2.1.7. Halojenlerin Giderilmesi

Klor, brom gibi halojen içeren organik bileşenler reaktörde ayrışır. Reaktör çıkış ürünleri soğuyunca amonyum halojen tuzları oluşur. Bu tuzların hava soğutucularının tüplerini tıkamaması için reaktör çıkışa verilen yıkama suyu ile yıkanarak çözülmesi ve sistemden uzaklaştırılması gerekir.



## 1.3. Proses Değişkenleri

### ➤ Katalist Sıcaklığı

Sıcaklık konusunda en belirgin genelleme, sıcaklığın artması ile reaksiyon hızının da artacağı ve sonuç olarak da dönüşümün daha yüksek olacağıdır. İstenen ürün özelliklerini sağlamak için reaktör sıcaklıkları en düşük seviyede kontrol edilmeye çalışılmalıdır. Yüksek sıcaklıkların kok oluşumunu hızlandıracağı ve ünite çalışma süresini kısaltacağı unutulmamalıdır.

Olması gerekenden daha yüksek sıcaklıklara çıkılması, gereğinden fazla kriting ürünü oluşmasına ve ürün veriminin azalmasına neden olacaktır.

### ➤ Şarj Kalitesi

MQD unionfining ünitesine verilen şarjın kalitesi, istenilen dönüşümü sağlayacak katalist yatak sıcaklığını, proseste harcanacak hidrojen miktarını, iki rejenerasyon arasındaki çalışma zamanını ve bazı ürünlerin kalitesini etkileyecektir. Şarj kalitesinin ünitenin performansına etkisi önemlidir. Bu değerlendirmede şarj içerisinde aşağıda belirtilen hususlar dikkate alınır.

- **Kükürt ve Azot Bileşikleri**

Şarjda bulunan organik azot ve kükürt içeren bileşiklerin miktarının artması genelde operasyon şiddetinin de (severitesinin) artmasına neden olur. MQD unionfining ünitesine verilecek normal bir dizel şarjındaki kükürt miktarı en fazla kütlece %1 ile %3 arasında olmalıdır.

- **Hidrojen İçeriği**

Şarjdaki doymamış hidrokarbon bileşiklerinin (olefinler ve aromatikler gibi) miktarı, reaksiyonlar esnasında açığa çıkacak ısıyı ve ünitenin toplam hidrojen tüketimini etkiler. Genelde, belirli bir kaynama aralığındaki şarj için API gravitesindeki bir azalma, doymamış bileşiklerin miktarlarının arttığının bir göstergesidir. Reaksiyon ısısı ne kadar artarsa hidrojen tüketimi de o oranda artar.

- **Kaynama Aralığı**

MQD unionfining ünitesine verilen 200-400 °C kaynama aralığındaki dizel şarjı veya 160-260 °C kaynama aralığındaki kerosin şarjıdır. Kaynama aralığının daha geniş olması şarjın işlenmesini daha da zorlaştırır. Bu durum daha yüksek katalist sıcaklığı ve daha kısa katalist ömrü demektir.

- **Krakinge Uğramış Olan Şarj Bileşenleri**

Bünyesinde daha yüksek kükürt, azot ve partikül ihtiva etme eğiliminde olan katalitik kraking veya termal kraking ürünü olan şarjlarda bazen MQD unionfining ünitesinde işlenebilir.



Bu kraking bileşenleri, daha yüksek kaynama aralığına sahip şarjların, daha yüksek seviyelerdeki aromatiklerin ve polinükleer aromatiklerin şarjla birlikte üniteye gelebileceğinin de habercisidir. Bu bileşenleri işlemek için çok yüksek sıcaklıklara gereksinim olduğundan krakinge uğramış olan bileşiklerin işlenebilmesi için gerektiği şekilde depolama yapmayı da zorlaştırır. Kok oluşumu artacağından katalist aktivite kaybı hızı da artış gösterir. Hidrojen tüketiminde de artış olacağından make-up hidrojen kapasitesi ve kolay elde edilip edilemeyeceği de göz ardı edilmemelidir.

- **Kalıcı Katalist Zehirleri**

Şarjda bulunan organo-metalik bileşikler reaktörde ayrışır ve metaller katalist üzerinde kalarak katalistin aktivitesini düşürür. Metaller, kok yakma yöntemiyle yapılan rejenerasyonlarla giderilemez. Bu yüzden metaller tarafından zehirlenmiş bir katalistin aktivitesi eski düzeyine getirilemez.

- **Rejenere Edilebilir Katalist Zehirleri**

Kok oluşumu, katalistin normal aktivite kaybı mekanizması olup beklenen bir durum olsa da şarj kalitesi kontrol edilmediği takdirde hızlı kok oluşmalarına yol açarak "Run" süresini kısaltabilir.

- **Ürün Kalitesi**

İstenen ürün kalitesi üniteye verilen şarjın operasyon şiddetiyle belirlenir. Örneğin üründe daha düşük kükürt seviyelerine ulaşabilmek için yüksek reaktör sıcaklıklarına gereksinim vardır. Bu da ön arıtma reaksiyonlarının şiddetinin artırılması gerektiğini gösterir.

- **Şarj Hızı (LHSV)**

Reaktörlere yüklenecek katalist miktarını belirlemede dizayn şarjının miktarı ve kalitesi ile istenilen dönüşüm yüzdesi esas alınır. Katalist miktarı ile şarj miktarı arasındaki ilişkiyi göstermede sıkça kullanılan değişken birim saatteki yüzey akış hızı terimidir (LHSV). Bu değişkenin tanımı, şarj hızının (m<sup>3</sup> /saat) katalist hacmine (m<sup>3</sup>) oranıdır

Üniteler normalde, operasyon şiddetine bağlı bir LHSV için dizayn edilir. Sabit katalist hacminde şarjı arttırmak LHSV'nin artması anlamına gelir. İstenilen dönüşümü sağlayabilmek için sıcaklıkların da belirli bir oranda artırılması gerekir. Katalist sıcaklığının artırılması ise kok oluşumunu hızlandıracığından "Run" süresini kısaltır. Şayet LHSV ünite dizaynının çok üzerinde götürülürse katalistin aktivite kaybetme hızı kabul edilemez seviyelere gelebilir.



### ➤ **Hidrojen Kısmi Basıncı**

Reaktör kısmının çalışma basıncı yüksek basınç seperatörünün basıncı ile kontrol edilir. Bu basıncın, recycle gazdaki hidrojen safiyeti ile çarpımı hidrojenin seperatördeki kısmi basıncını verir. Ünitenin çalışması için gerekli hidrojen kısmi basıncı, çalışılacak şarjın tipi ve istenilen dönüşüm yüzdesi esas alınarak belirlenir.

Hidrojenin fonksiyonu, olefinlerin, aromatiklerin ve parçalanmış hidrokarbonların doyurulmasıdır. Hidrojen, ayrıca, kok oluşturucu aşırı kondensasyon reaksiyonlarını da önler. Bu nedenle, üniteyi, uzun bir süre dizayn edilenden daha düşük hidrojen kısmi basınçlarında çalıştırmak katalistin aktivite kaybını hızlandırır ve "Run" süresini kısaltır.

### ➤ **Recycle Gaz Hızı**

Reaktör kısmında, gerekli hidrojen kısmi basıncını sağlamak kadar hidrojenin katalist ve hidrokarbonlarla fiziksel temasını da sağlamak son derece önemlidir. Katalistin aktif yüzeylerinde reaksiyonların olabilmesi için hidrojenin bulunması şarttır. Bu da, recycle gazın tüm reaktör devresi boyunca, recycle gaz kompresörüyle sirküle ettirilmesiyle sağlanır. Recycle ettirilecek gaz miktarı operasyonun dizayn şiddetine bağlı bir dizayn değişkenidir. Gerekli gaz miktarının standart ölçüsü, recycle ettirilen gaz miktarının kataliste verilen taze şarj miktarına oranıdır.

### ➤ **Make-up Hidrojen**

MQD unionfining prosesi hidrojen tüketen bir prosestir. Bu nedenle, gerekli hidrojen basıncını tutturabilmek için reaktör devresine sürekli olarak hidrojen ilave edilmelidir.

## UYGULAMA FAALİYETİ

### Dizelden kükürt giderimini sağlamak

**Kullanılan araç ve gereçler:** Proses ekipmanları, LPG numunesi, kostik, sıcaklık ve basınçölçerler, numune kapları.

İşlem Basamakları	Öneriler
➤ Akış şemasını çiziniz.	➤ Ekipman sembollerine ve akış yönüne dikkat ediniz.
➤ Üniteye ait acil durum prosedürlerini gözden geçiriniz.	➤ Herhangi bir tehlikeli durumda paniğe kapılmadan müdahale edebilmek önemlidir.
➤ Şarjı ısıtarak hidrojenle birleştirip reaktöre veriniz.	➤ Şarj sıcaklığının 600-800 F arasında ve basıncının 1,000 psi olmasına dikkat ediniz.
➤ Kükürt giderimi için gerekli H <sub>2</sub> miktarını kontrol ediniz.	➤ Hidrojen oranına dikkat ediniz. ➤ H <sub>2</sub> miktarının uygun sınırlar içinde kalmasına önemlidir.
➤ Reaktör sıcaklığını kontrol ederek ayarlayınız.	➤ Güvenli bir çalışma ve iyi bir verim için sıcaklık değerlerinin uygun sınırlar içinde kalması gerektiğini unutmayınız.
➤ Reaksiyonlar sonucu oluşan H <sub>2</sub> S'i seperatör ve stripper kolonlarında ayrıştırarak dizeli ürün tanklarına, H <sub>2</sub> S'i Gas/DEA ünitelerine gönderiniz.	➤ Kolonlardaki operasyon şartlarına dikkat ediniz. ➤ Tank depolama kurallarına uyunuz.
➤ Sıcaklık ve basınç gibi parametrelere laboratuvar sonuçlarına göre müdahale ediniz.	➤ Laboratuvardan gelen sonuçların doğru yorumlanıp işlemlere doğru aksettirilmesi önemlidir. Unutmayınız.
➤ Reaksiyonlar sonucu oluşan korozyonu kontrol ediniz.	➤ Korozyon seviyesi düzenli olarak takip edilmelidir. Aksi takdirde istenmeyen durumlar yaşanabilir.
➤ Hava soğutucu girişine su enjeksiyonu yapınız.	➤ Hava soğutucuların düzgün çalışıp çalışmadığını kontrol ediniz.
➤ Vardiyada iki kez alınan numune ile Doktor testi yaparak ürün özelliklerini kontrol ediniz.	➤ Şarjın özelliklerinin uygun olup olmadığı Doktor testi ile anlaşılır. Kullanılan madde miktarlarına dikkat ediniz.
➤ Numune alma prosedürüne göre numune alarak, analiz için laboratuvara gönderiniz.	➤ Numune alma prosedürlerini gözden geçiriniz.
➤ Sahadan ve kontrol odasından sistem basıncını	➤ Basınç ve sıcaklık değerlerinin set

ve sıcaklıklarını kontrol ediniz.	değerleri içinde kalmasına dikkat ediniz.
➤ Ünitadaki ekipmanların bakım ihtiyaçlarını belirledikten sonra bakıma hazırlayarak devreye alınız.	➤ Bakıma ihtiyacı olan ekipmanlar için ilgili prosedürleri uygulayınız.
➤ Reaktör yatağı aktivasyonunu kaybettiğinde prosedürüne göre regenerasyon yapıp katalizi değiştirip yatağı tekrar aktive ediniz.	➤ Regenerasyon prosedürlerini gözden geçirin.
➤ Raporunuzu yazınız.	➤ Deney sırasında almış olduğunuz notlardan faydalanarak raporunuzu yazarak teslim ediniz.

## KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız becerileri **Evet**, kazanamadığınız becerileri **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri		Evet	Hayır
1	Akış şemasını çizdiniz mi?		
2	Üniteye ait Acil Durum Prosedürlerini gözden geçirdiniz mi?		
3	Şarjı ısıtarak hidrojenle birleştirip reaktöre verdiniz mi?		
4	Kükürt giderimi için gerekli H <sub>2</sub> miktarını kontrol ettiniz mi?		
5	Reaktör sıcaklığını kontrol ederek ayarladınız mı?		
6	Reaksiyonlar sonucu oluşan H <sub>2</sub> S'ü seperatör ve stripper kolonlarında ayırıştırarak dizeli ürün tanklarına, H <sub>2</sub> S'ü Gas/DEA ünitelerine gönderdiniz mi?		
7	Sıcaklık ve basınç gibi parametrelere laboratuvar sonuçlarına göre müdahale ettiniz mi?		
8	Reaksiyonlar sonucu oluşan korozyonu kontrol ettiniz mi?		
9	Hava soğutucu girişine su enjeksiyonu yaptınız mı?		
10	Vardiyada iki kez alınan numune ile doktor testi yaparak ürün özelliklerini kontrol ettiniz mi?		
11	Numune alma prosedürüne göre numune alarak analiz için laboratuvara gönderdiniz mi?		
12	Sahadan ve kontrol odasından sistem basıncını ve sıcaklıklarını kontrol ettiniz mi?		
13	Ünitedeki ekipmanların bakım ihtiyaçlarını belirledikten sonra bakıma hazırlayarak devreye aldınız mı?		
14	Reaktör yatağı aktivasyonunu kaybettiğinde prosedürüne göre regenerasyon yapıp katalizi değiştirip yatağı tekrar aktive ettiniz mi?		

## DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “Hayır” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “Evet” ise “Ölçme ve Değerlendirme” ye geçiniz.

## ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

1. Sülfürü ayırmak için uygulanan hidrotreating prosesine ..... denir.
2. Hidrodesülfürizasyon prosesinde ön arıtma reaksiyonlarının en zor olanı ..... işlemidir.
3. Dizelden kükürt giderme prosesinde şarjdaki kükürt, ortamdan ..... şeklinde uzaklaştırılır.
4. Kükürt giderme reaksiyonları ..... reaksiyonlardır.
5. Hidrodesülfürizasyonda, organik bileşikli O<sub>2</sub>, karbon hidroksil bağının ..... ile giderilir.

Aşağıdaki cümlelerin başında boş bırakılan parantezlere, cümlelerde verilen bilgiler doğru ise D, yanlış ise Y yazınız.

6. Reaktörde hammaddedeki sülfür ve nitrojen bileşikleri hidrojen sülfür ve amonyağa dönüşür. ( )
7. Katalist sıcaklığının artırılması ise kok oluşumunu hızlandıracağından "Run" süresini uzatır. ( )
8. Klor, brom gibi halojen içeren organik bileşenler reaktörde ayrışır. ( )

## DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki öğrenme faaliyetine geçiniz.

## ÖĞRENME FAALİYETİ-2

## ÖĞRENME FAALİYETİ-2

### AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında kuralına uygun olarak rafineri ürünlerinden elde edilen  $H_2S$ 'ü elementel kükürde dönüştürebileceksiniz.

### ARAŞTIRMA

## 2. KÜKÜRT

S sembolü ile gösterilen kükürt, oda şartlarında sarı renkli katı bir ametaldir. Kükürt yer kabuğunun % 0,05 kadarını oluşturur. Doğada elementel hâlde ( $S_8$  molekülleri hâlinde) bulunan maddelerden biridir. Kömür ve petrol içinde de doğal organik ve anorganik bileşikleri hâlinde kükürt bulunmaktadır.



Resim2.1: Kükürt

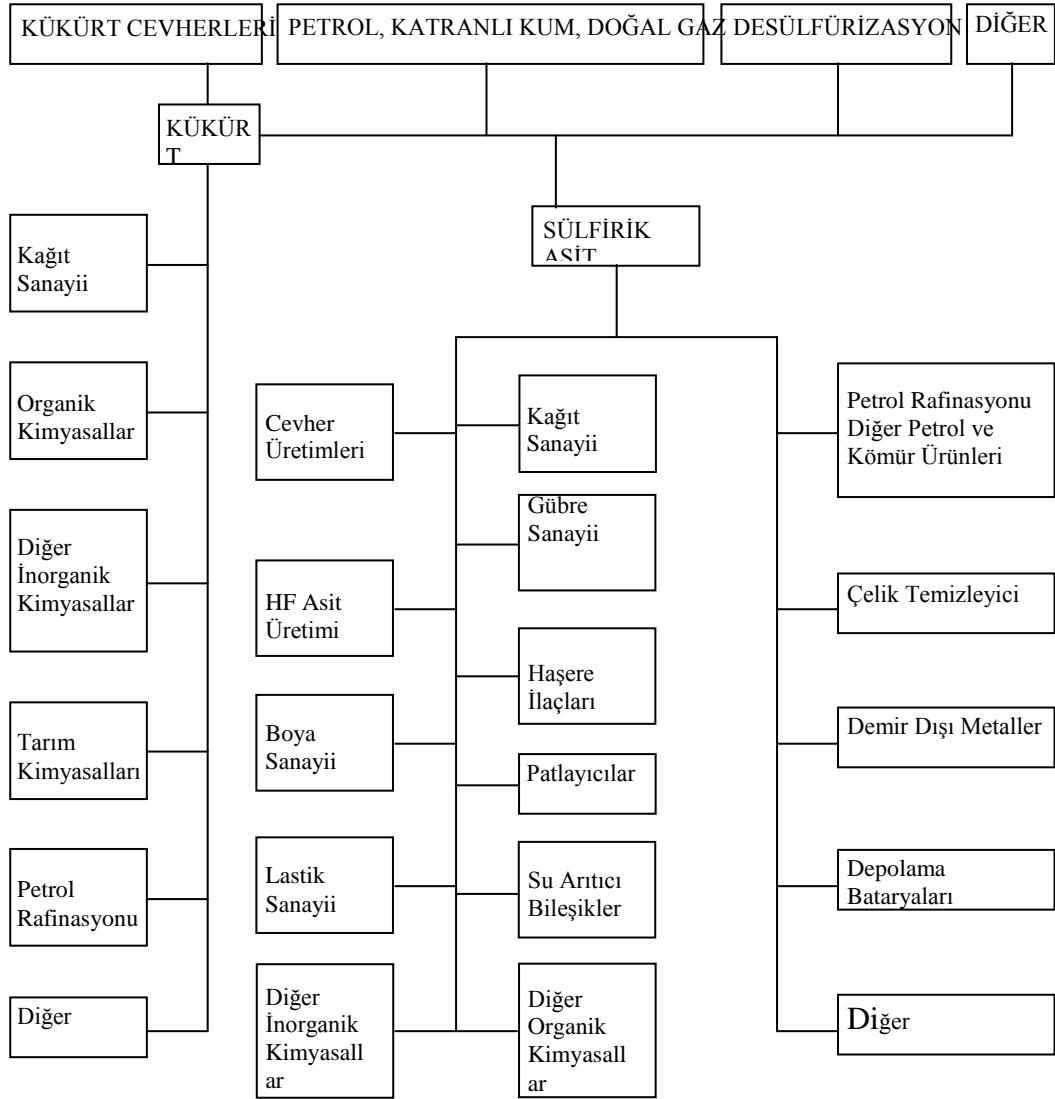
### 2.1. Fiziksel Özellikleri ve Kimyasal Özellikleri

Atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32,064 g/mol'dür. -2, +4 ve +6 değerliklerini alabilir. Oksijensiz bileşiklerinde kararlı olup daima -2 değerliklidir. Reaksiyon verme kabiliyeti oldukça iyi olup soy gazlar hariç diğer elementlerin hepsi ile reaksiyon verir.

Kütle numaraları 29 ile 38 arasında değişen dokuz izotopu vardır. Saf kükürt tatsız ve kokusuzdur. Karbon sülfür ve karbon tetraklorürde çözünür, fakat suda çözünmez. Elementin erime noktası 119 °C, kaynama noktası ise 444,6 °C'dir. Kükürt havada 261 °C'de hemen yanabilir. Isı ve elektrik iletkenliği zayıftır. Kükürdün yoğunluğu 2,07 g/cm<sup>3</sup>'dür. Sertliği Mohs derecesine göre 2,5 civarındadır.

## 2.2. Kullanım Alanları

Kükürdün birçok kullanım alanı vardır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat vb. üretiminde kullanılır. Arı kükürt, kara barut ve havai fişeklerin bileşimine girer. Kükürten ayrıca kibrit yapımında, kauçuğun kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlanır. Bağlarda görülen külleme hastalığına karşı yapılan kükürtleme ile deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında da kükürten yararlanılmaktadır.



Şekil 2.1: Kükürt ve sülfürik asit kullanım alanları

## 2.3. Kükürt Elde Etme Prosesi

Kükürt ünitesi 170 ton/gün'lük asit gazı işleyecek kapasitede dizayn edilmiştir. Kükürt ünitesinin minimum kapasiteyle çalıştırılması dizayn değerinin %20'sidir.

### 2.3.1. Prosesin tanımı

Amin rejenerasyon ve kirli su sıyırma ünitelerinden gelen asit gazları elementel kükürde çevirir.

Ünitenin kükürt geri kazanım verimliliği, üniteye amin rejenerasyon ünitesinden gelen gazın toplamı ve kirli su sıyırma ünitesinden gelen maksimum şarjın %70'i işlendiği durumda maksimum olacağı tespit edilmiştir. Söz konusu şartlar sağlandığında kükürdün geri kazanımı %99,3 oranındadır. İnsineratörü terk eden baca gazındaki H<sub>2</sub>S miktarı 5 ppm'dir.

#### ➤ Termal Kademe

Kükürt üretim prosesi, hidrojen sülfürün, belirli bir oranla kontrol edilen hava akımı ile kısmi yakılması üzerine gerçekleşen bir prosestir. İyi bir "Hava - H<sub>2</sub>S" oranının otomatik kontrolü ile bütün hidrokarbonların tamamının oksidasyona uğraması ve asit gaz beslemesindeki amonyağın parçalanması sağlanır. Reaktörün girişinde hacimce % 0,5 - % 0,7 oranında H<sub>2</sub>S olması hedeflenir. Dizayn değeri hacimce %0,7 H<sub>2</sub>S değerindedir.

Geleneksel proseste, "havaya karşılık H<sub>2</sub>S oranı" her bir reaktör çıkışındaki gaz akımında tam olarak 2/1 oranında H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> oranı sağlamak üzere ayarlanır. Bu oran reaksiyonlar için ideal olanıdır.

Ünite prosesi ise tamamen farklı bir temele dayanır. Bu proseste "havaya - asit gaz oranı", reaktör girişinde sabit bir H<sub>2</sub>S içeriği ile birlikte; düşük SO<sub>2</sub> içeriği elde etmek üzere ayarlanır. Bunun anlamı ise; daha yüksek bir kükürt geri kazanımı için reaktörlerde yüksek oranda (H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> oranının aslında 2/1'den yüksek olduğu) değerlerde çalıştırıldığıdır.

Başka bir deyişle; bu ön yanma basamağının kontrolü, geleneksel "H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub>" (veya H<sub>2</sub>S/2SO<sub>2</sub>) oranı kontrolü yerine "H<sub>2</sub>S" konsantrasyonunu geri besleme ile kontrolüne dayanır. Proses gaz analizörü üçüncü katalitik basamağından çıkan atık gaz akımındaki H<sub>2</sub>S konsantrasyonunu ölçer. Analizör kontrolörü; bönere gelen hava akımının, hacimce %0,5-0,7 oranında H<sub>2</sub>S konsantrasyonunu sağlayacak şekilde verilmesini sağlar.

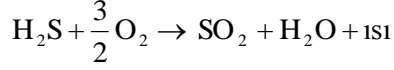
Bu kontrol felsefesi aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Reaktöre giren H<sub>2</sub>S konsantrasyonu çok yüksekse daha fazla SO<sub>2</sub> üretmek için bönere daha fazla hava verilir.

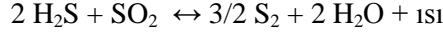
Reaktöre giren H<sub>2</sub>S konsantrasyonu çok düşükse daha az SO<sub>2</sub> üretmek için bönere daha az hava verilir.



Börnerdeki ana reaksiyon şu şekildedir:



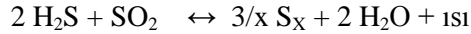
Ortamda bulunan H<sub>2</sub>S'in büyük bölümü kükürt oluşturmak için şu denge reaksiyonuna göre SO<sub>2</sub> ile birleşir:



Aynı zamanda Claus reaksiyonu olarak da bilinen bu reaksiyonla fırında ve ana yanma merkezinde buhar fazında kükürt oluşur.

#### ➤ **Katalitik Kademeleri**

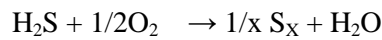
Üç katalitik reaktör çıkışının sonunda kükürde dönüşüm artar. Reaktörlerde denge reaksiyonu şöyledir:



Katalizör kullanılarak H<sub>2</sub>S den kükürde dönüşüm yönünde (sağa doğru) gerçekleşir. Reaktörden sonra kükürdün kondenserlerde yoğunlaştırılması, bir sonraki katalitik basamakta kükürdün daha fazla dönüştürülebilmesine olanak sağlar.

#### ➤ **Reaktör Kademesi**

Son reaktördeki proses gazı, hava ile karıştırılır. Seçici oksidasyon reaktöründe H<sub>2</sub>S'ün elementel kükürde yükseltgenmesi için özel bir katalizör kullanılır. Aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Bu reaksiyon termodinamik açıdan dengeye ulaşmış bir reaksiyondur, bu sayede yüksek dönüşüm oranlarında kükürt elde edilebilir.

#### ➤ **Degasing Prosesi**

Kükürt ünitesi'nde üretilen kükürt, kütlece 300 ppm H<sub>2</sub>S içerir. Bunun bir kısmı polisüfitler olarak kimyasal bağlı durumda, bir kısmı ise fiziksel olarak çözülmüş durumdadır. Degasing prosesi ile kükürt içerisindeki H<sub>2</sub>S içeriği kütlece 10 ppm'den daha az hâle getirilir.

Gaz giderme işlemi, sıvı kükürt içerisine hava enjeksiyon spreylerinden hava verilerek yapılır. Böylece kükürt içerisindeki bir miktar çözülmüş H<sub>2</sub>S sıyrılır ve bir miktar H<sub>2</sub>S de okside olarak kükürde dönüşür. Buna ek olarak, sıvı kükürttten H<sub>2</sub>S'ün sıyrılması polisüfitlerin bozunarak H<sub>2</sub>S'e dönüşmesi ve kükürttten ayrılması kolaylaştırılmış olur.

## ➤ İnsineratör

Tail gaz ve degasingden gelen gazlar oldukça az miktarda da olsa kükürt içermektedir. Bu nedenle kükürt bileşikleri insineratör içinde yüksek sıcaklıklarda yakılarak SO<sub>2</sub>'e yükseltgenir.

### 2.3.3. Proseste Kullanılan Kimyasallar

Polisiloksen ile modifiye edilmiş polieterdir. Sıvı kükürtün pastilatörlerde çelik banta yapışmasını önlemek için kullanılır.

### 2.3.4. H<sub>2</sub>S kaynağı

Ağır yağların hidrodesülfirizasyonu, zift ve kömür gazlaştırılması fosil yakıtların rafine edilmesi sırasında üretilen gaz akımlarında istenmeyen yan ürün olarak hidrojen sülfür bulunur. Hidrojen sülfür renksiz, korozif ve oldukça zehirli bir maddedir. Doğal gaz içerisinde birkaç ppm'den %50'ye varan konsantrasyon oranlarında ya da daha fazla bulunur. Her yıl yalnızca Amerika Birleşik Devletleri tek başına, çoğunlukla fosil yakıtın rafine edilmesiyle ortaya çıkan yan ürün olarak yirmi milyon tondan fazla hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) üretmektedir. Karadeniz dip sularında 2,5-3 milyon ton hidrojen sülfür bulunmaktadır. Bu çok özel denizdeki dengeler korunmazsa ve iyileştirme çabaları hemen hayata geçirilmezse büyük felaketlerin yaşanması veya onarılamaz çevre kirliliklerinin ortaya çıkması mümkün olabilecektir.

Çevre açısından son derece tehlikeli olan H<sub>2</sub>S gazı ticari olarak da kullanılmamaktadır. Bu yüzden H<sub>2</sub>S gazının elementel kükürde dönüştürülmesi en sağlıklı yöntemdir. H<sub>2</sub>S'ün hemen hemen tamamı, havayla kısmi oksidasyon neticesinde saf kükürt ve suyun ortaya çıktığı Claus Prosesi'yle kükürde dönüştürülür.

#### 2.3.4.1. Ham Petroldeki Kükürt

Kükürt bileşikleri ham petrol içerisinde (ağırlıkça) % 0,2 ile % 6 arasında değişen oranlarda korozif veya korozif olmayan özelliklere sâhip çeşitli kükürt bileşikleri bulunmaktadır. Serbest kükürt, hidrojen sülfür ve merkaptanlar korozif bileşikler meydana getirirler. Bunlar ham petrolün destilasyonu sırasında ortaya çıkarlar ve proses ekipmanlarında şiddetli korozyona yol açarlar, bu sebeple tedbirler alınması gerekir. Sülfürler, disülfürler ve tiyofenler korozif olmayan kükürt bileşiklerini teşkil eder. Bunlar doğrudan korozif olmamakla birlikte yüksek sıcaklıklarda ayrışmak sùretiyle dolaylı olarak korozyona sebep olabilirler. Bu yüzden sıcaklık kontrolü sağlanması gerekir.

Kötü kokularının yanı sıra korozif olan veya olmayan bütün kükürtlü bileşikler, petrol ürünlerinin çoğunda istenmez.

- **Düşük Kükürtlü Yakıtın Olumlu Etkileri**
  - Performans ve ileri sensör sistemi kullanılabilme olanağı
  - Elektronik kontrol
  - Değişken yükte optimum yakıt enjeksiyonu
  - Yüksek basınçta yakıt besleme sisteminin kullanımı
    - Turbo uygulamaları
    - Yüksek hızlı motor dizaynı için gerekli optimum yanma kontrolü
    - Düşük sıcaklıklarda yeterli akışkanlık
  
- **Düşük Kükürdün Olumsuz Etkisi**
  - Performans
  - Cetan sayısının düşmesi
  - Viskozite
  - NOx emisyonunda artış
  - Konfor
  - Araç gürültüsü

#### **2.3.4.2. Rafineri Suyundaki Kükürt**

Çeşitli rafineri birimlerinden gelen kirlı su, esasen kirlı su ayırıcısında (KSA) arıtılır ve normal durumlarda, ham petrol distilasyon ünitesi tepe (overhead) yıkama suyu ile birlikte tuz giderici yıkama suyu olarak kullanılabilir. Bu, rafinerilerdeki birincil proses su kaynağıdır. KSA biriminden çıkan kükürtlü atık gazlar ya kükürt geri kazanım birimine (KGKB) ya da yakma fırını veya kükürt flare bacasına yönlendirilir. Yakma fırını ya da kükürt flare bacasına yönlendirilen atık gazların, rafinerinin genel SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> salınımına önemli bir katkısı olduğu için (SO<sub>2</sub> için %40'lara kadar) bir KGKB'ye yönlendirme tercih edilmelidir.

## UYGULAMA FAALİYETİ

**Rafineri ürünlerinden elde edilen H<sub>2</sub>S'ü, elementel kükürde dönüştürüz.**

**Kullanılan araç ve gereçler:** Kükürt ünitesi ekipmanları, ham petrol, cetvel, çizim kâğıdı, katalist, sıcaklık ve basınç ölçerler, numune kapları

İşlem Basamakları	Öneriler
➤ Akış şemasını çiziniz.	➤ İş kıyafetinizi giyiniz, maskenizi takınız. ➤ Çalışma ortamınızı hazırlayınız.
➤ Rafineri ürünlerinden giderilen (LPG, Gaz, Dizel, Nafta) H <sub>2</sub> S gazını 1200 0 C'de hava ile yakınız.	➤ H <sub>2</sub> S ve hava oranlarına dikkat ediniz.
➤ Reaktörde katalistten geçiriniz..	➤ Katalistin hangi durumda olup olmadığını kontrol ediniz.
➤ Dönüşmeyen H <sub>2</sub> S'i yardımcı fırında tekrar hava ile yakarak katalistten geçiriniz.	➤ Yakma prosedürlerine uyunuz.
➤ Sahadan ve kontrol odasından sistem basıncını ve sıcaklıklarını kontrol ediniz.	➤ Sıcaklık ve basınç değerlerinin proses şartlarına uygunluğunu kontrol ediniz.
➤ Saf kükürt elde ediniz.	➤ Emniyet kurallarına uyunuz.
➤ Sıvı kükürdü depolayınız ve katılaştırınız.	➤ Depolama şartlarının uygunluğunu kontrol ediniz.
➤ Raporunuzu yazınız.	➤ İşlem basamakları ve aldığınız notlardan faydalanarak raporunuzu hazırlayınız.

## KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız becerileri **Evet**, kazanamadığınız becerileri **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri		Evet	Hayır
1	Akış şemasını çizdiniz mi?		
2	Rafineri ürünlerinden giderilen (LPG, gaz, dizel, nafta) H <sub>2</sub> S gazını 1200 °C'de hava ile yaktınız mı?		
3	Reaktörde katalistten geçirdiniz mi?		
4	Dönüşmeyen H <sub>2</sub> S'i yardımcı fırında tekrar hava ile yakarak katalistten geçirdiniz mi?		
5	Sahadan ve kontrol odasından sistem basıncını ve sıcaklıklarını kontrol ettiniz mi?		
6	Saf kükürt elde ettiniz mi?		
7	Sıvı kükürdü depolayıp katılaştırdınız mı?		
8	Raporunuzu teslim ettiniz mi?		

## DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “Hayır” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “Evet” ise “Ölçme ve Değerlendirme” ye geçiniz.

## ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

1. Kükürt elde etme prosesi , amin rejenerasyon ve kirli su sıyırma ünitelerinden gelen asit gazları ..... çevirir.
2. Kükürt, karbon sülfür ve karbon tetraklorürde çözünür fakat ..... çözünmez.
3. .... prosesi, hidrojen sülfürün; belirli bir oranla kontrol edilen hava akımı ile kısmi yakılması üzerine gerçekleşen bir prostedir.
4. H<sub>2</sub>S'ün hemen hemen tamamı, ..... ile kükürde dönüştürülür.
5. Sülfürler, disülfürler ve tiyofenler ..... kükürt bileşiklerini oluşturur.

Aşağıdaki cümlelerin başında boş bırakılan parantezlere, cümlelerde verilen bilgiler doğru ise D, yanlış ise Y yazınız.

6. Amin rejenerasyon ve kirli su sıyırma ünitelerinden gelen asit gazları elementel kükürde çevirir. ( )
7. Hidrojen sülfür renksiz, korozif ve oldukça zehirsiz bir maddedir. ( )
8. Reaktöre giren H<sub>2</sub>S konsantrasyonu çok düşükse, daha fazla SO<sub>2</sub> üretmek için börnere daha fazla hava verilir. ( )

### DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise “Modül Değerlendirme”ye geçiniz

# MODÜL DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyarak doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Dizelde kükürt ve kükürt bileşiklerinin istenmemesinin sebebi aşağıdakilerden hangisi dir?

- A) Benzinin oktan değerinin azaltması
- B) Korozyona neden olması
- C) Katalizör zehirlenmesine sebep olması
- D) Hepsi

2. Aşağıdakilerden hangisi hidrojen ile muamele reaksiyonlarından biri değildir?

- A) Sülfür giderme
- B) Karbon giderme
- C) Olefinlerin doyurulması
- D) Aromatiklerin doyurulması

3. Aşağıdakilerden hangisi düşük kükürtlü yakıtın olumlu etkilerinden değildir?

- A) İleri sensör sistemi kullanamama
- B) Yüksek hızlı motor dizaynı için gerekli optimum yanma kontrolünün sağlanamaması
- C) Değişken yükte optimum yakıt enjeksiyonu
- D) Düşük sıcaklıklarda yetersiz akışkanlık

**Aşağıdaki cümlelerin başında boş bırakılan parantezlere, cümlelerde verilen bilgiler doğru ise D, yanlış ise Y yazınız.**

4. ( ) Reforming prosesine verilen akımlardaki fazla sülfür ünitedeki katalizörlerin aktivitelerini bozar.
5. ( ) FCC benzininin bile büyük bir kısmının desülfürizasyon prosesinden geçirilmesi gerekir.
6. ( ) Hidrojen ile muamele reaksiyonlarından en yavaş olanı kükürt giderme reaksiyonlarıdır.
7. ( ) Azot giderme kükürt gidermeye oranla daha kolaydır.
8. ( ) Kötü kokularının yanı sıra korozif olan veya olmayan bütün kükürtlü bileşikler, petrol ürünlerinin çoğunda istenmez.
9. ( ) H<sub>2</sub>S gazının elementel kükürde dönüştürülmesi sağlıklı bir yöntemdir.
10. ( ) Kükürt giderme reaksiyonları endotermik reaksiyonlardır.

### **DEĞERLENDİRME**

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki modüle geçmek için öğretmeninize başvurunuz.



# CEVAP ANAHTARLARI

## ÖĞRENME FAALİYETİ-1'İN CEVAP ANAHTARI

1	Hidrodesülfürizasyon
2	Aromatik doyurma
3	Hidrojen sülfür
4	Ekzotermik
5	Hidrojenasyonu
6	D
7	Y
8	D

## ÖĞRENME FAALİYETİ-2'NİN CEVAP ANAHTARI

1	Elementel kükürde
2	Suda
3	Kükürt üretim
4	Claus prosesi
5	Korozif olmayan
6	D
7	Y
8	Y

## MODÜL DEĞERLENDİRME'NİN CEVAP ANAHTARI

1	D
2	B
3	C
4	D
5	D
6	Y
7	Y
8	D
9	D
10	Y

## KAYNAKÇA

- Zeydan M. , Bir Petrol Rafinerisi (TÜPRAŞ) Akışkan Yataklı Katalitik Parçalama Ünitesinin (FCCU) Bulanık Modelleme Uygulaması, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2004.
- BEŞERGİL Bilsen, Rafineri Prosesleri, İzmir, 2009.
- BEŞERGİL Bilsen, Hampetrolde Petrokimyasallara El Kitabı
- YORULMAZ Yavuz, Petrol İşleme Teknolojisi ve Rafineri Üniteleri, Ankara, 1983.